

ZnO 単結晶基板の応用に関する研究*

遠藤 治之^A、泉田 福典^{A,B}、長谷川 辰雄^A、大嶋 江利子^A、目黒 和幸^A
米倉 勇雄^A、杉村 茂昭^C、原田 善之^{D,E}、杉渕 真世^F、高橋 広祐^F、後藤 俊介^G、
大坊 真洋^H、柏葉 安兵衛^H

酸化亜鉛 (ZnO) は近年白色発光ダイオード等の材料として注目を集め、国内外で研究開発が活発化している物質のひとつである。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 単結晶基板の商品化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、ZnO 薄膜の成膜、ZnO 単結晶基板を用いた硼化物超伝導薄膜の成膜、そして応用製品開発の例として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、酸化亜鉛薄膜、白色 LED、MOCVD、MBE、硼化物超伝導体、紫外線センサ

Development of New Applications Using ZnO Single Crystal

ENDO Haruyuki, IZUMIDA Fukunori, HASEGAWA Tatsuo, OHSHIMA Eriko, MEGURO Kazuyuki, YONEKURA Isao, SUGIMURA Shigeaki, HARADA Yoshitomo, SUGIBUCHI Mayo, TAKAHASHI Kohsuke, GOTO Shunsuke, DAIBO Masahiro and KASHIWABA Yasube

In recent years, zinc oxide (ZnO) has been studied by many researchers for white Light Emitting Diode (LED). Iwate Industrial Research Institute have supported developments of ZnO single crystal in TOKYO DENPA CO. LTD. and developed new applications in cooperation with companies in Iwate. In this paper, ZnO thin film, MgB₂ thin film grown on ZnO and ultraviolet sensor by using ZnO substrates are described.

key words : zinc oxide, single crystal, zinc oxide thin film, white light emitting diode, MOCVD, MBE, MgB₂ superconductor, ultraviolet sensor

1 緒 言

ZnO はバンドギャップが 3.2 eV と大きい直接遷移型のワイドバンドギャップ半導体で、粉末の ZnO は、ゴムの加硫促進剤や化粧品原料、薄膜は表面弾性波フィルタ (SAW フィルタ) として従来から広く使用されている。また、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) 埋蔵量が多く安価

等の特長があることから、現在主流となっている GaN 系発光ダイオードに代わる材料として期待され、研究開発が活発化している¹⁾。

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した²⁾ことを受け、この ZnO 単結晶基板の商品化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、デバイス開発のための要素技術として ZnO 薄膜作製、また応用製品開発の一例として、硼化物超伝導薄膜作製及び光起電力型紫外線センサについて報告する。

2 有機金属気相成長法による ZnO 薄膜の作製

ZnO を用いた発光デバイスや電子デバイス作製には、高品質の ZnO 薄膜作製技術が必要とされる。有機金属気相成長法 (MOCVD 法) は、化合物半導体材料のデバイス作製に広く用いられている方法で、結晶性が良く、欠陥の少ない高品質の薄膜を、広い面積に速い速度で作製することが可能である。しかしながら、有機金属材料と雰囲気ガスを基板上で化学反応させる方法であるため、高品質の薄膜を得るためには、多くの成膜条件を検討する必要がある。このため、MOCVD 法は、ZnO 薄膜作製においても非常に期待されているが、高品質の薄膜が得られる成膜条件はいまだ確立していない。

本研究では、平成 16 年度に導入した MOCVD 装置 (ユーテック社製) を用いて ZnO 薄膜の成膜を行ない、成膜速度や膜厚の分布を調べた。MOCVD 装置の装置外観を図 1 に示す。原料には、有機亜鉛化合物 Zn (DPM)₂ 錯体の 0.2 mol/L トルエン溶液を、キャリアガスには N₂ と O₂ を用いて、2 インチシリコン基板上に ZnO 薄膜を作製した。ヒーター温度 700℃、圧力 610 Pa、原料供給量 0.2 ml/min、キャリア

* 戦略的技術開発推進事業

A 電子機械技術部

B 現在 岩手県立産業技術短期大学校

C 東京電波 (株)

D (財) いわて産業振興センター

E 現在 科学技術振興機構

F (株) 岩手情報システム

G (有) ライトム

H 岩手大学

ガス流量 1,000 cc/min、成膜時間 20 分間とした。原料はキャリアガスとともに、基板に平行に供給した。はじめにキャリアガスに N_2 を用い、 O_2 は成膜チャンバに供給して成膜を行なった。これを試料 1 とする。図 2 に試料 1 の写真を示す。



図 1 MOCVD 装置 (ユーテック社製)

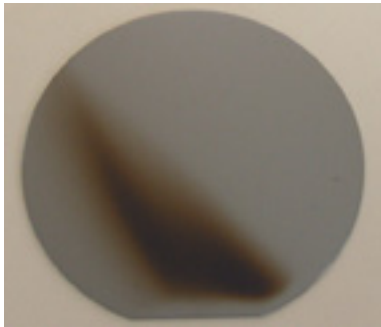


図 2 試料 1 の写真

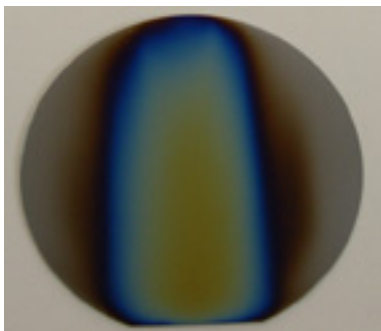


図 3 試料 2 の写真

原料は図の上方から、 O_2 は図の左斜め上方から供給された。着色して見える部分に、 ZnO 薄膜が成長している。 ZnO 薄膜の成長は、X 線回折で確認した。この色は光の干渉色であり、 ZnO 薄膜は無色透明である。光の干渉色は ZnO 薄膜の膜厚に応じて変化するため、目視でおおまかな膜厚の分布を確認することができる。試料 1 は膜厚の分布が激しく、基板中央部には、ほとんど ZnO 薄膜が成長していないことがわかる。エリプソメータで測定した膜厚は、最大で 67 nm であった。成膜速度は約 200 nm/h と非常に遅い。

試料 1 における激しい膜厚分布と、遅い成膜速度は、原

料と O_2 がうまく混合せず、反応が不十分であったためと考えられる。そこで、キャリアガスに O_2 を用いて成膜を行なった。これを試料 2 とする。試料 2 の写真を図 3 に示す。原料と O_2 は混合した状態で、図の上方から供給された。 ZnO 薄膜が、基板中央に帯状に成長していることがわかる。試料 1 に比べて、膜厚の均一な領域が広い。膜厚を接触段差計で測定したところ、最大で 168 nm であった。成膜速度は約 500 nm/h と大きく改善された。

以上の結果を踏まえ、膜厚の分布を均一にするために、原料を基板に垂直に供給できるよう MOCVD 装置の改造を行なった。今後は改良した MOCVD 装置により、更なる成膜分布の改善や成膜速度の向上を図っていく予定である。

3 MBE 法による ZnO 薄膜の作製

ZnO 薄膜の作製では、これまではサファイヤ単結晶基板が使われてきたが、サファイヤと ZnO とでは 15% 程度の格子ミスマッチがあるため、薄膜中に格子欠陥が発生しやすい。そこで、高品質 ZnO 薄膜の作製を目的に、東京電波製 ZnO 単結晶基板 (10 mm×10 mm×0.5 mm) の +c 面上に、プラズマアシスト分子線エピタキシー (MBE) 装置で ZnO 薄膜の成膜を行なった。最初に、 ZnO 単結晶基板をアセトン及びエタノール中で超音波洗浄した後、MBE の真空チャンバに入れた。 10^{-7} Pa 程度の超高真空中で、1,000℃ に加熱することで、基板のサーマルクリーニングを行なった。その後、基板ヒーター温度を所定の温度に設定し、酸素ラジカルガンから酸素を、クヌーセンセルから亜鉛を同時供給し、 ZnO 基板の +c 面に成膜を行なった。

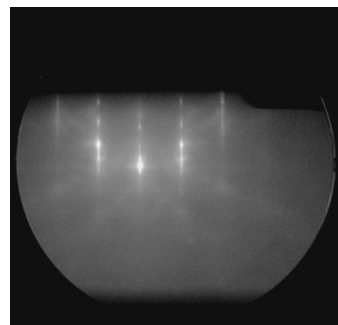


図 4 R-HEED 回折像 [11-20] ZnO

基板ヒーター温度 1,050℃ で 90 分成膜した時の、高速反射電子線回折 (R-HEED) 画像を図 4 に、X 線回折の逆格子マップを図 5 に示す。90 分の成膜で、約 500 nm の膜厚の膜が得られた。R-HEED 回折像では、わずかにスポッティであるが、ストリークに近い回折像が得られ、逆格子マップでも単結晶基板と薄膜との回折がほぼ一致した。X 線回折の半値幅は、 $2\theta/\omega$ スキャンで約 90 arcsec.、 ω スキャンで約 70 arcsec. と、基板とほぼ同等の結晶性で、高品質な ZnO 薄膜の成膜に成功した。

今後は、より平坦で結晶欠陥のない膜の作製を目指し、膜の成長過程の検討と、エピタキシャル成長する条件の検討を行なう予定である。

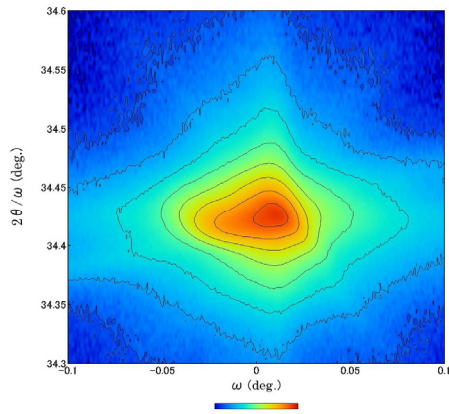


図5 X線回折逆格子マップ ZnO (0002)

4 ZnO 単結晶の微細加工

ZnO 単結晶基板のデバイスへの応用を考えた場合、様々な形状実現のため微細加工が必要となる。本研究ではLEDや光スイッチ等への応用を目指して、現在基礎的な微細加工実験を行なっている。ここでは、ドライエッチングによるエッチング結果について報告する。

ZnO のドライエッチングは、アルカテル製誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチング (ICP-RIE) 装置 (AMS100) により行なった。エッチングは、ICP 電力 2,500 W、基板バイアス電力 (LF) 200 W、 CH_4 : Ar 100 sccm : 100 sccm、圧力 1.3 Pa の条件で行なった。図 6 にエッチングレートの RF パワー依存性を示す。図 6 の結果より、ほぼニアにエッチングレートが増加していることが分かるが、エッチングレートは最大でも 100 nm/min. 程度と遅い。現在各パラメータを変えて評価を続けているが、エッチングレートのハイレート化には至っていない。

図 7 には、ストライプ状にエッチングした場合の SEM 写真を示す。図 7(a) は、フォトレジストをラインアンドスペース (L/S) $20\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ でパターンニング後、エッチングした場合の ZnO 単結晶基板表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。エッチング面には微小なエッチピットが観察され、ケミカルな反応により欠陥部のエッチングレートが早く、エッチピットが発生していると考えられる。

図 7(b) は、電子線描画装置でフォトレジストを L/S $0.3\mu\text{m}/0.3\mu\text{m}$ でパターンニング後、エッチングした場合の SEM 写真を示す。パターン形状が若干歪んだが、サブミクロンオーダーの ZnO エッチングが出来、今後のグレーティング構造作製のための基礎技術を確認することが出来た。

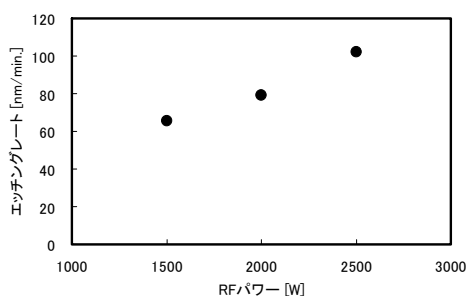
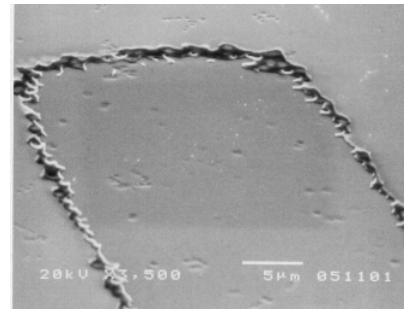


図6 ZnO 単結晶のドライエッチングレート



(a) ドライエッチング後の ZnO 基板表面

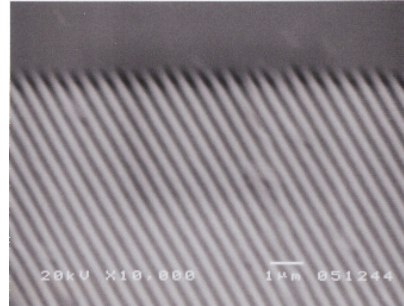
(b) L/S $0.3\mu\text{m}/0.3\mu\text{m}$

図7 ZnO ドライエッチングの SEM 写真

5 ZnO 単結晶基板を用いた MgB_2 薄膜の作製

二硼化マグネシウム (MgB_2) は、金属超伝導体としては比較的超伝導転移温度が高く、その薄膜形状によるデバイス化に大きな関心が寄せられている物質である。本研究では、平成 16 年度までに MgB_2 成膜用基板として酸化亜鉛 (ZnO) 基板を使用することにより、高品質 MgB_2 薄膜の形成が可能であることを報告した³⁾。この成膜方法の確立を受け、表面改質技術の利用による次世代型成膜方法の確立及びデバイス開発を主な目標として研究開発を行なってきたのでそれを報告する。特にデバイス開発としては MgB_2 の持つポテンシャルから次世代移動体通信向けの超伝導フィルタ、極微弱磁気検出可能な SQUID 磁気センサを主たる開発目標とした。

まず表面改質技術による次世代型成膜方法であるが、ZnO は MgB_2 との格子整合が高いものの、その表面が大変反応性が高く、室温においても相互拡散等の界面反応が進行することが顕著な物質である。これは MgB_2 においても同様に、特に MgB_2 の Mg (マグネシウム) と ZnO の O (酸素) 間での界面反応が顕著である。従って膜質の向上は、この抑制が大きな鍵となる。そこで我々は O との結合力の強い Ti (チタン) を薄く蒸着し、ZnO の格子定数をほぼ維持した状態で MgB_2 層の成膜を試みた。その結果、 MgB_2 層は面内 X 線回折像に 30° おきにピークが観測され、面内方向での配向性を有するなど結晶性の向上に成功した。図 8 にその MgB_2 層の面内 XRD 測定結果を示す。

以上の結果、良質な MgB_2 薄膜の成膜技術開発に成功し、 MgB_2 電子デバイスの実用化に大きな前進をみる事が出来た。

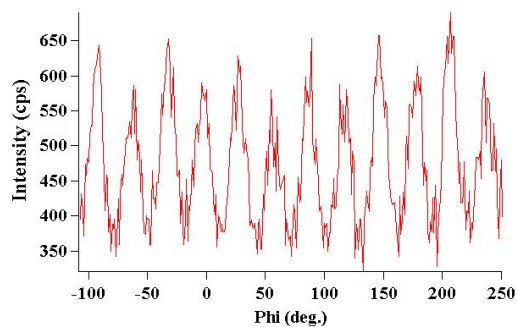


図8 Ti/ZnO(0001)上のMgB₂膜のMgB₂(101)面内X線回折パターン

6 光起電力型紫外線センサ

近年、日射紫外線の検知や、紫外線硬化装置及び半導体露光装置等の紫外線モニタの用途で、紫外線センサに対するニーズが増えている。本研究ではこれまでに、ZnO単結晶の高い紫外線吸収特性を応用し、光導電型の紫外線センサを開発してきた⁴⁾。本報告では光導電型と平行して開発を進めている光起電力型紫外線センサについて報告する。

光起電力型紫外線センサの素子構造として、本研究では構造が簡単で高感度なショットキーダイオード型を採用した。センサの作製には、n形ZnO単結晶基板(10mm×10mm×0.5mm)の+c面を用いた。受光部となるショットキー電極材料として、n形ZnO単結晶基板とショットキー接合を形成可能なPtを選択した。Ptの成膜は超高真空三元同時スパッタ装置(株式会社アルバックMPS-3000)により、成膜用真空チャンバ内を残留ガス圧10⁻⁶Pa台まで真空に引いた後、Ar/O混合ガス圧0.1Pa中で、厚さ3nm成膜した。

さらにワイヤボンディング用電極としてPt薄膜を0.1μmリフトオフによりパターンニングした。基板裏面にはオーミック電極として、Alを2wt%ドーブしたZnOターゲットを用いてAlドーブZnO薄膜を0.15μm成膜後、Al薄膜を0.1μm連続成膜した。ダイシングソーにより3.4mm×3.4mmサイズにダイシング後、Agペーストを用いてステムへダイボンディングし、センサチップの固定兼裏面電極の接続を行なった。ショットキー電極とステム間の電極接続は、直径25μmのAuワイヤを用い、ワイヤボンディングにより行なった。

最後に窓材として、水晶板をエポキシ接着剤により固定したキャップをマウントし、紫外線センサが完成する。図9に試作した紫外線センサの外観写真を示す。

半導体パラメータアナライザによるI-V特性測定により、順方向立ち上がり電圧0.6V~0.7V、逆方向耐圧数十Vの良好なショットキーダイオード特性が得られた。

図10には電流感度の分光波長特性を示した。図から可視光に感度が無く、紫外域にのみ感度を有していることが分かる。波長350nmにおける電流感度は、0.12A/Wで、可視光に感度が無い高感度な紫外線特性を得ることが出来た⁵⁾。

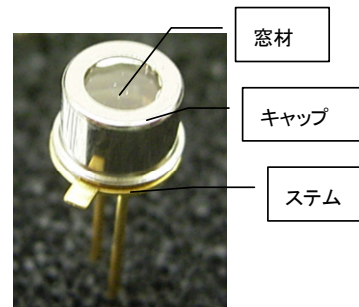


図9 素子の外観写真

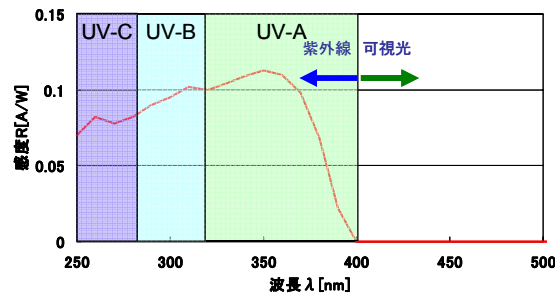


図10 電流感度の分光波長特性

7 結 言

ZnO薄膜の成長として、MOCVD法とMBE法の2種の方法による成膜実験を行なった。MOCVD法では、ZnO薄膜の成膜速度約500nm/hを達成することが出来た。MBE法では、ωスキャンで約70arcsec.と、基板とほぼ同等の結晶性で、高品質なZnO薄膜の成膜に成功した。また、応用製品開発の一例として、ZnO単結晶基板を用いたMgB₂超伝導薄膜の成膜を行ない、結晶性の良好なMgB₂薄膜の成膜に成功した。紫外線センサでは、紫外光にのみ感度を有する高感度紫外線センサの開発に成功した。今後は、実用化に向けた応用製品開発を行なう予定である。

謝 辞

実験に協力して頂いた、岩手大学 菅原 潤氏、吉田 和洋氏に感謝する。

本研究は、岩手県戦略的技術開発推進事業、岩手県高度技術者起業化支援事業および経済産業省地域新生コンソーシアム(中小企業枠)により実施したものである。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 鯉沼秀臣編著:酸化物エレクトロニクス、培風館(2001)
- 2) 前田 克己、佐藤 充、新倉 郁生:応用物理学会結晶工学分科会第120回研究会テキストp11(2004)
- 3) Y.Harada, M.Udsuka, Y.Nakanishi, N.Yoshimoto and M.Yoshizawa, Physica C 412-414(2004) 1383
- 4) F.Masuoka, et al. phys. stat. sol. (c) 3, No. 4, 1238-1241 (2006)
- 5) 遠藤 治之他、レーザー学会学術講演会第26回年次大会(招待講演), 10aVIII5 (2006)