

## ZnO 単結晶基板を用いた UV-C 紫外線検出器に関する研究\*

遠藤 治之\*\*、菊池 三千子\*\*、芦生 匡史\*\*、目黒 和幸\*\*、藤澤 充\*\*、羽根 一博\*\*\*、  
柏葉 安兵衛\*\*\*\*

火災検出器を目指して開発中の Pt/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ショットキーフォトダイオード型 UV-C 紫外線検出器について報告する。試作した紫外線検出器は、Pt ショットキー電極、Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜、n-ZnO 単結晶基板、そして Pt/Ti オーミック電極から構成される。得られた最大電流感度は、波長 250 nm において 0.034 A/W であった。

キーワード：酸化亜鉛単結晶、火災検出器、薄膜、Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ショットキーフォトダイオード

## Studies of a UV-C Detector Using a ZnO Single Crystal Substrate

ENDO Haruyuki\*\*, KIKUCHI Michiko\*\*, ASHIOI Masafumi \*\*, MEGURO  
Kazuyuki\*\*, FUJISAWA Mitsuru\*\*, HANE Kazuhiro\*\*\* and KASIWABA Yasube\*\*\*\*

In this report, UV-C photodiode which aimed at a flame sensor is described. The fabricated photodiode consisted of an anti-reflection SiO<sub>2</sub> film, semitransparent Schottky Pt electrode, Mg<sub>0.35</sub>Zn<sub>0.65</sub>O film, n-ZnO single crystal substrate and Pt/Ti ohmic electrode. The maximum responsivity was 0.034 A/W at the wavelength of 250 nm.

**key words: ZnO single crystal, flame detector, Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O film, Schottky photodiode**

### 1 緒 言

近年ワイドギャップ酸化物半導体材料として酸化亜鉛 (ZnO) が注目を浴びている。ZnO はバンドギャップが 3.2 eV と広いワイドギャップ半導体で、GaN との格子定数のミスマッチが小さく、且つ束縛励起子の結合エネルギーが 60meV<sup>1)</sup> と大きいので、高効率の発光ダイオードや紫外線レーザーとして期待される材料である。また、ZnO は安全で無公害、安価といった特長を持ち、更に可視光に対し透明で紫外線吸収率が高いことから、発光ダイオード材料としてだけでなく、紫外線センサなどの受光デバイス材料としても期待されている。

当センターでは、岩手県内に立地する東京電波株が、高純度な直径 2 インチサイズ ZnO 単結晶基板の開発に成功<sup>2)</sup>したことを受け、この ZnO 単結晶基板の特性評価を行なうとともに、新たな応用製品の開発事業を進めている。現在までに UV-A (波長 400-320 nm) や UV-B (波長 320-280 nm) 領域の日射紫外線検知を目的とし、Pt 電極をショットキー電極とした Pt/ZnO ショットキーフォトダイオード型紫外線センサを開発してきた<sup>3), 4)</sup>。

一方、太陽光の地表到達限界波長である 280 nm より

短波長の紫外線である UV-C (波長 280-200 nm) の検出用途として、工業用燃焼炉や火災警報器等に使用される火災検出がある。現在 UV-C 検出に用いられているセンサとして光電効果を用いた光電管や、AlGaIn 薄膜やダイヤモンドを用いたセンサが報告されている。現在その優れた特性から光電型が実用化されているが、駆動電圧が 300~400 V と高電圧が必要な上、センサ筐体がガラス性なので機械的強度が低く、サイズが数 cm<sup>3</sup> と大きく高価であるという問題がある。また、AlGaIn やダイヤモンドを用いた半導体式が実用化に向けて開発が進められているが、性能や価格の面で課題があり実用化はこれからである。

そこで本研究では、UV-C のみを吸収させる紫外線吸収材料として、Mg/Zn 組成比制御によりワイドバンドギャップ化が可能な Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜に着目した。MgO はバンドギャップが 7.8 eV の氧化物で、ZnO と化合させることにより Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O が合成され、Mg と Zn の組成比を制御することにより、バンドギャップが ZnO の 3.2 eV から MgO の 7.8 eV まで合成が可能な材料である。また Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜は ZnO 基板と格子整合性が良いため、ZnO 基板を用いることにより高品質な薄膜の形成が可

\* シーズ発掘試験「火災検知用近紫外線検出器の開発」  
\*\* 電子情報技術部  
\*\*\* 東北大学大学院工学研究科  
\*\*\*\* 岩手大学地域連携研究センター

能である。本報告では UV-C 検出に適したバンドギャップをもつ  $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  薄膜を形成した Pt/ $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  ショットキーフォトダイオードを作製し、その基本的な動作確認をするに至ったので報告する<sup>5)</sup>。

## 2 実験

### 2-1 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜の形成

UV-C 検出をするためには、波長 280 nm より短波長の光のみを吸収させるため、バンドギャップが 4.4 eV 以上の  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜形成が必要となる。本研究では、 $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の成膜を超高真空斜入射三元同時スパッタ装置 (ULVAC;MPS-3000) により行なった。本スパッタ装置は、カソードが基板に対し 55 度傾けてオフアクシス配置されているため、プラズマダメージが低く結晶性の良好な薄膜成膜が可能である。

表 1 に主なスパッタ条件を示す。スパッタ条件は、スパッタガス圧 0.3 Pa、 $O_2$  ガス流量 1 sccm、Ar ガス流量 29 sccm、基板温度 500°C である。 $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜のバンドギャップ評価用成膜基板として c 面サファイア基板を用いた。Mg と Zn の組成比制御は、直径 4 インチ MgO ターゲット放電電力を 200W 一定とし、直径 5 インチ ZnO ターゲットを同時放電させ ZnO 放電電力を制御することにより行なった。ZnO 放電電力は、50 W、100 W 及び 125 W の 3 条件で、MgO ターゲットと ZnO ターゲット放電電力比の違いによる ZnO 組成比のバンドギャップエネルギー依存性について評価した。バンドギャップの評価は、分光光度計によりオプティカルバンドギャップを測定することにより行なった。Mg/Zn 組成比分析は、X 線光電子分光 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) により行なった。

表 1  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜のスパッタ条件

項目	条件
MgO ターゲット放電電力	200 W
ZnO ターゲット放電電力	50 W, 100 W, 125 W
スパッタガス圧	0.3 Pa
$O_2$ : Ar ガス流量	1 sccm:29 sccm
基板温度	500 °C

### 2-2 Pt/ $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ ショットキーフォトダイオードの作製及び特性評価

素子の試作には、水熱育成法により製作された東京電波株式会社製 n 形 ZnO 単結晶基板 (c 板、 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 、抵抗率 50~500  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) を用いた。次に素子試作工程について述べる。有機溶剤により超音波洗浄～乾燥後、超高真空斜入射三元同時スパッタ装置に基板を導入し、 $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜を 620 nm 成膜する。スパッタ条件は、スパッタガス圧 0.3 Pa、 $O_2$  ガス流量 1 sccm、

Ar ガス流量 29 sccm、基板温度 500°C である。成膜した  $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  薄膜上にネガレジストを使用し半透明電極用パターンを形成後、Pt 薄膜を膜厚 3 nm スパッタにより成膜し、リフトオフにより Pt 電極をパターンニングする。同様にリフトオフによりワイヤボンディングパッド用 Pt を 100 nm パターンニングする。検出対象となる波長 250 nm 付近で感度が最大になるように、 $SiO_2$  からなる反射防止膜を 60 nm リフトオフによりパターンニングする。最後に基板裏面に、Al2wt%:ZnO ターゲットを用い、低抵抗 ZnO 薄膜を 150 nm 成膜後、連続して膜厚 20 nm の Ti 薄膜と膜厚 100 nm の Pt 薄膜を成膜してオーミック電極が形成される。成膜工程が終了した基板はダイシングソーによりチップサイズ  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  に切断されセンサチップが完成する。Ag ペーストを用いて T0-18 金属ステム上にダイボンディング後、Au ワイヤによりワイヤボンディングしてダイオードのアノードとカソードがパッケージに接続される。最後に石英基板が装着されたキャップが接着されセンサが完成する。

試作した Pt/ $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  ショットキーフォトダイオードの電気的特性は、半導体特性評価システム (ケースレー; 4200-SCS, pre-Amp) を使用し、室温で暗所に 2 分間放置後測定を行った。光学的特性測定のための光源として、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 ランプを光源とし、モノクロメータにより分光した光を試料に照射可能な装置である。絶対感度は、校正された Si フォトダイオードを使用して算出した。素子の出力電流は、0 V バイアスの条件で電流アンプ (ケースレー; 428-PROG) により電圧に変換後、デジタルマルチメータ (ケースレー; 2700) で電圧測定を行った。

## 3 結果

### 3-1 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜の光学特性

図 1 にサファイア基板上に成膜した  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の分光透過特性を示す。比較のため、ZnO 基板の分光特性も図示した。結果より、MgO ターゲット放電電力 200 W 一定の下で、ZnO ターゲットの放電電力を制御することにより、透過率が 0% となるバンドエッジ吸収波長が 300 nm 程度まで短波長化し、バンドギャップをワイドバンドギャップ化出来ていることが分かる。表 1 に XPS により組成分析した Zn に対する Mg モル分率を示す。ZnO 放電電力 50 W において、Mg モル分率  $x=0.35$ 、バンドギャップエネルギー 4.14 eV が得られた。以上の結果より、目標とする 4.4 eV に僅かに及ばないが、本条件を素子試作条件として選択した。

### 3-2 Pt/ $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ ショットキーフォトダイオードの電気的特性

図 2 に試作した Pt/M  $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  ショットキーフォ

トダイオードの電流-電圧特性を示す。順方向電圧は 1.7 V から立ち上がり、逆方向耐圧は 40 V 程度で、若干順方向電圧が高い結果となった。これは成膜した  $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  薄膜がノンドープのため抵抗が高い上、Pt- $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  ショットキー接触や  $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ -ZnO 接合界面に高抵抗層等の中間層が形成されたためと考えられる。

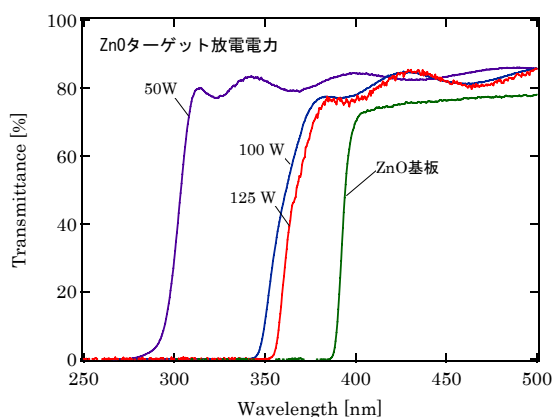


図1 サファイア基板上に成膜した  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の分光透過特性

表2  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜オプティカルバンドギャップの MgO/ZnO ターゲット放電電力比依存性 (MgO ターゲット放電電力: 200W 一定)

ZnO ターゲット放電電力	50 W	100 W	125 W
成膜時間[h]	22.5	5.5	3.8
膜厚 [nm]	500	520	520
スパッタレート [nm/h]	22.2	94.5	136.8
Mg モル分率	0.35	0.08	0.02
オプティカルバンドギャップ [eV]	4.14	3.53	3.46

### 3-3 Pt/ $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ ショットキーフォトダイオードの光学的特性

フォトダイオードの量子効率  $\eta$  は、(1) 式で表わされる<sup>6)</sup>。

$$\eta = (I_p/q)/(P_{OPT}/hv) \quad (1)$$

ここで  $I_p$  は光電流、 $q$  は電子の電荷、 $P_{OPT}$  は受光パワー、 $h\nu$  はフォトンエネルギーを示す。フォトダイオードの重要な性能指数である電流感度  $R$  は(2)式で表わされる。

$$R = I_p/P_{OPT} = (\eta q / h\nu) \quad A/W. \quad (2)$$

図3に試作した Pt/ $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  ショットキーフォトダイオードの電流感度の分光特性を示す。結果より、可視光から UV-B 領域の電流感度が低く、300 nm 付近から電流感度が増加し、評価に使用した紫外線特性評価装置の測定限界である 250nm で最大感度 0.034 A/W が得られた。この結果は AlGaIn 等<sup>7)</sup>の波長 265 nm に於ける最大電流感度 0.01 A/W に比較しても高感度であることが分かった。

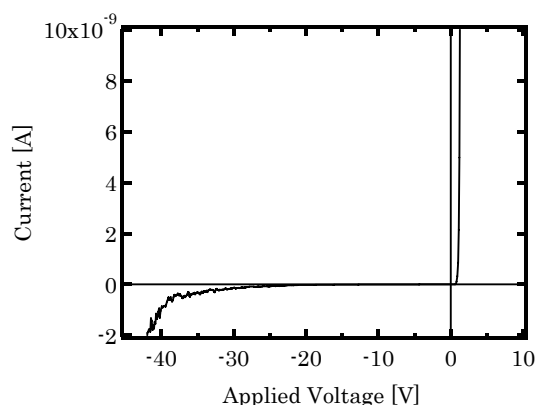


図2 Pt/ $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  ショットキーフォトダイオードの電流-電圧特性

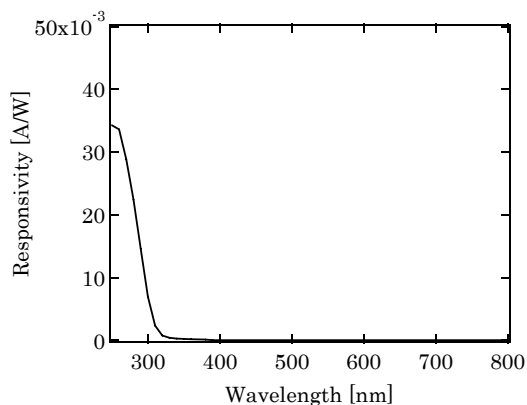


図3 Pt/ $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  ショットキーフォトダイオードの電流感度の分光特性

## 4 結 言

本研究では火災検出を目指して、UV-C 紫外線検出器を試作し、基本的な動作を確認した。スパッタ法により作製した  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜は、MgO ターゲットと ZnO ターゲットの放電電力比を制御することにより、Mg モル分率 0.35 によりバンドギャップ 4.14 eV が得られた。試作した Pt/ $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$  ショットキーフォトダイオードの最大電流感度は 0.034 A/W が得られた。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、東京電波株式会社杉村茂昭氏から ZnO 単結晶基板に関するアドバイスを頂きました。また、組成分析にあたり当センター材料技術部三浦上席専門研究員及び藤原技師より支援を頂きました。本研究は、JST シーズ発掘試験研究及び岩手県酸化亜鉛産業クラスター形成事業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) U. Ozgar, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- 2) E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 260, 166 (2004).
- 3) H. Endo, M. Sugibushi, K. Takahashi, S. Goto, S. Sugimura, K. Hane, and Y. Kashiwaba, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 12, 121906 (2007).
- 4) H. Endo, M. Sugibuchi, K. Takahashi, S. Goto, T. Hasegawa, E. Ohshima, K. Meguro, K. Hane, and Y. Kashiwaba, *IEEEJ Trans. SM*, 127, 131 (2007).
- 5) H. Endo, M. Sugibuchi, K. Takahashi, S. Goto, K. Hane, and Y. Kashiwaba, *Phys. Status. Solidi C* (2008) in press.
- 6) S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981), p.262.2.
- 7) C. Pernot, A. Hirano, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, (2000) 387.