

紫外域に入り込む酸化亜鉛

デイビッド J. ロジャース、フィリップ・ボープ、エリック V. サンダナ、
フレクテ・ホセイニ・テヘラニ、リアン・マクリントク、マニエ・ラゼギ

酸化亜鉛 (ZnO) とマグネシウム (Mg) 合金における最近のブレイクスルーによって、(Al) GaN ベースの深紫外エミッタ・ディテクタで、格子と効率の問題を抑制した代替が可能になる見通しである。

酸化亜鉛 (ZnO) は優れた多機能半導体材料で、直接ワイドバンドギャップ ($E_g \sim 3.4\text{eV}$)、可視光全域にわたる基本的に高い透過性、ドーピングによって半絶縁性から半金属まで調整できる抵抗性がある⁽¹⁾。また、ZnO は半導体の中では最も圧電応答の高いものの1つであり、相対的に熱電性能指数 (FOM) が高い。さらに、生体適合性があると判断されており、米国食品医薬品局 (FDA) は ZnO の人体消費 (ビタミン剤などの製品) を認可している。

これらの特徴により、ZnO は多数の産業アプリケーションに使われてきた。最近のナノマーケット社 (Nanomarkets) の調査では、ZnO ベースのオプトエレクトロニクス市場は、2010年にすでに5億ドルを超えており、2017年には23億ドルを超えると予測されている。その時点では、同市場の65%超が新しいアプリケーションで占められるようになる。大部分は太陽電池 (PV)、ディスプレイ、発光ダイオード (LEDs)、センサ (ガス、UV 光、生物学) となる

見込みだ。

太陽光発電 (PV) では、ZnO は現在、透明電極としてインジウムスズ酸化物 (ITO) に取って代わろうとしている。これは最近、アルミ添加 ZnO で伝導性が改善され、併せて加工、コスト、毒性でも優位性があるためである⁽²⁾。

ディスプレイ用途では、ZnO ベースの透明薄膜トランジスタによって可能になった非常に優れた電子移動度および電流 ON/OFF 比によって、アクティブ有機 LED (OLED) と液晶 (LC) ベースのディスプレイ・スクリーンの両方で、アモルファスシリコン選別電界効果トランジスタ (FET) を置き換える可能性が出てきている。

ZnO の利点

UV エミッタやディテクタのアプリケーションに向けた ZnO の新たな可能性は、長年の協調的で有益な R&D の成果であり、2012年には累積文献数は7000を越えた (図1)。初期においては、研究は主として結晶構造と基本的な物理・光学特性に向けられていた。1990年代早期の文献数増加の引き金になったのは恐らく、オプトエレクトロニクスデバイスにおける窒化ガリウム (GaN) の技術的、商業的大成功である。

ZnO と GaN の関連づけができたのは、これらが同じワルツ鉱結晶構造を持つ極めて似通った材料であること、格子定数・バンドギャップ、高い凝集エネルギー

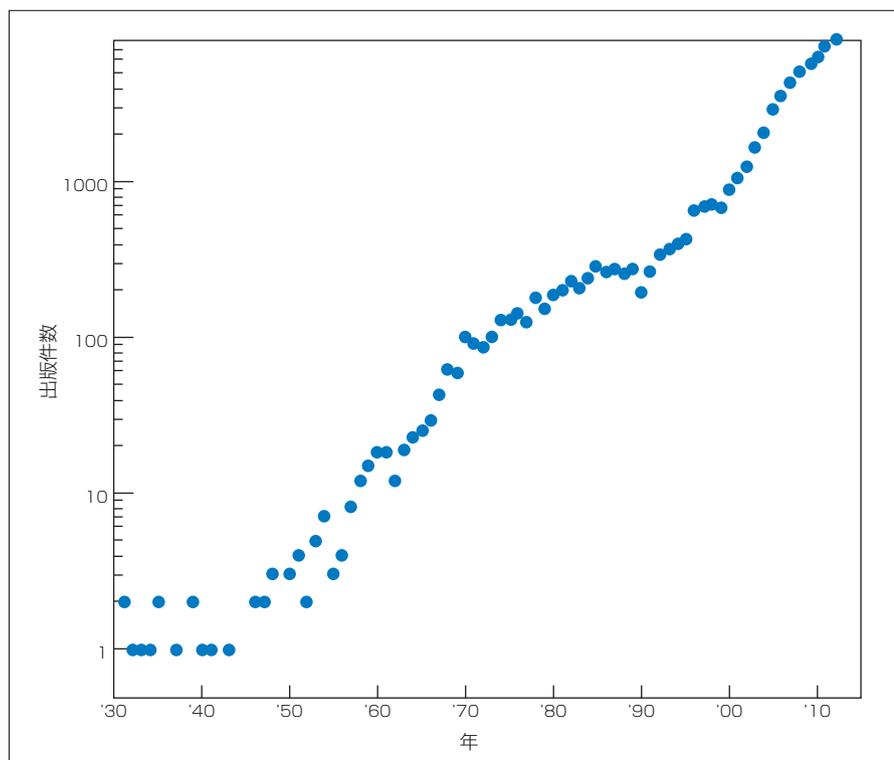


図1 「ZnO」抜粋、タイトル、キーワードをwww.scopus.comデータベースで検索した結果、年間の出版件数/年。

表1 ZnOとGaNの特性を抜粋して比較

材料	結晶構造	格子定数		室温バンドギャップ (eV)	凝集エネルギー (eV)	融点 (°C)	励起子結合エネルギー (meV)
		a (Å)	b (Å)				
ZnO	Wurtzite	3.249	5.207	3.37	1.89	1975	60
GaN	Wurtzite	3.189	5.185	3.39	2.24	2500	21

ギー・融点が類似的であるためだ(表1)。しかし、重要な違いはいくつかある。特に、ZnOは励起子結合エネルギーが遙かに高いため(60meV)、潜在的にLEDやレーザーダイオード用途には非常に優れた材料であるが、GaNは21meV(室温での熱エネルギーは約25meV)である。このことから、より高輝度でロバストな励起子ベースZnOエミッタが期待できる。

さらにZnOはほぼ全ての希酸や希アルカリ(デバイス加工が非常に簡素化できる)でウェットエッチングができるが、GaNではフッ化水素酸(HF)もしくはプラズマエッチングが必要になる。また、酸化亜鉛は比較的豊富(Gaと違い)にあるので、ZnOのコストは低い。最後に、高品質ZnO膜は不整合基板上(ZnOは特に適合性があるため)に比較的容易に成長でき、バルクZnO基板はGaN基板よりも入手が容易である。

2000年以降、ZnO関連発表が再度上向いたことは、いくつかの重要な研究成果に関連する。これには、550Kを越える高温での誘導励起発光の実証、 p 型ドーピング、重要なナノ材料としてZnOが登場してきたことなどが含まれる(図2)。2010年に発行されたトムソン・ロイター市場調査は、カーボンナノチューブよりもナノ構造ZnOに特化した文献が多いという記録を示している。これは主としてZnOの多機能性によるものであり、また多様な技術(大面積、ローコスト化学成長を含む)

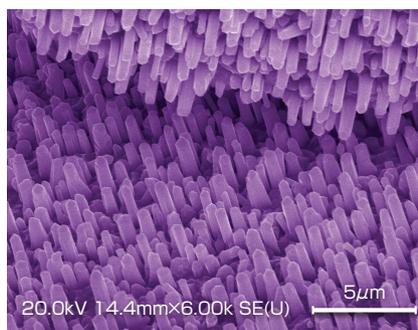


図2 自己形成、垂直配向ZnOナノ構造アレイでコーティングしたシリコンウエハの対向2面を走査型電子顕微鏡(SEM)像で示した。このナノ構造はパルスレーザー蒸着で成長。

でナノ構造が簡単に造れること、また得られるナノ構造タイプが極めて多いことによるものである。

LEDとレーザー

ZnOベースのLEDの潜在的に可能であるが、その商用化を阻むのは、固有の n 型ドーピングと十分なアクセプタの取り込み・活性化を同時に抑制する問題である。元来のドナー補償は、通常酸素欠乏ZnO(O空乏とZn割込)固有の欠陥と、意図しない不純物混合(特に水素)に関連している。

1999年以来、 p 型ドーピングについては多くの報告がある(3)。これらの成果は、幅広い成長技術、基板、アクセプタ添加アプローチを利用してきた。I族、IV族、V族要素、共添加、不純物・欠陥複合体などのアプローチが、それぞれ用いられた。報告された中で最も一般的なドーパントは、窒素(N)、ヒ素(As)、リン(P)、アンチモン(Sb)だ。

オキシダント豊富な成長により、生来のアクセプタ欠陥ドーピング(O空乏とZn割込)が目標となっていた。

青色と近UV ZnOホモ接合LEDの実証が多くあり、最先端のパフォーマンス(30mAで70µW)は1990年代半ばのGaNベースLEDのパフォーマンスに匹敵する(4)。対処すべき問題としては、 n 型と p 型キャリア濃度の不均衡、相対的に低い p 型移動性、電気接触不良がある。

光励起ZnOベース材料およびデバイスの低いしきい値、高利得UV発振については多くの報告があり、これらには室温UVフォトリック結晶発振、自己形成レーザーキャビティからのランダム発振が含まれる(5)。さらに、パタン化ZnOベースマイクロキャビティは、低しきい値表面発光ポラリトンレーザーとしての利用が有望であることが示されている。さらに最近では、電気励起ZnOレーザーの報告も出ている。ただし、比較的低いドーピングレベルがパフォーマンスの制限要因となっている。

深紫外(DUV)エミッタとディテクタ

GaNとアルミニウム(AlxGa1-xN)合金は、UV光の発振と検出で広範に研究されてきた(図3)(6)。しかし、この材料系にはいくつかの問題がある。大きな転位密度、 n 型と p 型ドーピングの低い効率、低い伝導性、亀裂につながる格子・熱膨張ミスマッチだ。結果的にAl含有量増加とともに効率が落ち込

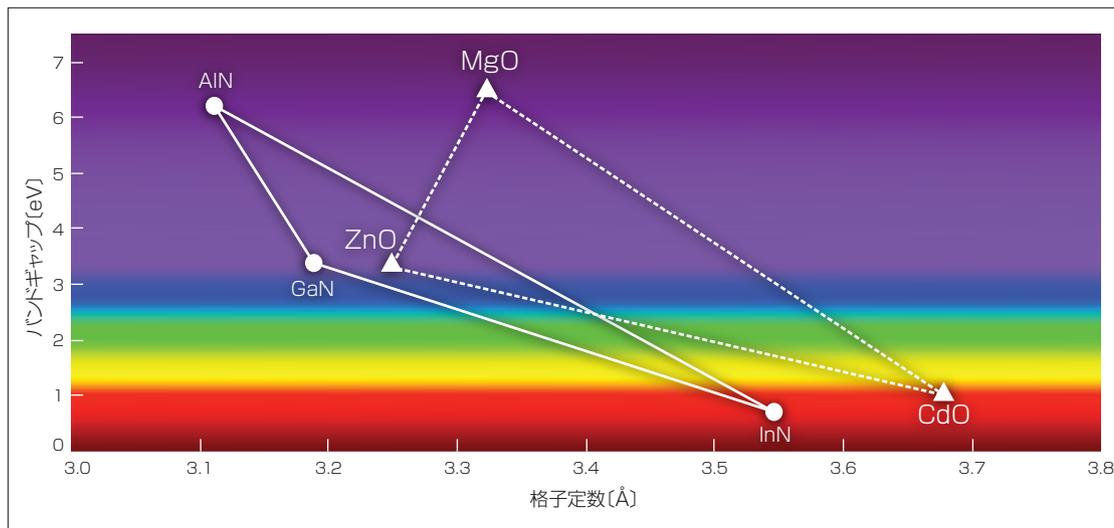


図3 ウルツ鉱 (Al, In) GaN と (Mg, Cd) ZnO の E_g vs. 格子定数。ZnO のUVバンドギャップエンジニアリングも、BeO合金で効果達成可能。ただし、この場合毒性と取り扱いの問題がある。

み、ソーラブラインド(太陽光の影響を受けない)UVフォトディテクタ(SBPDs: 240~290nmレンジ)は、低雑音、高量子効率ではあるが、限られた成功しか収めていない。

ZnOとマグネシウム($Mg_xZn_{1-x}O$)合金は、(Al)GaNの代替として研究され、現在市販されている⁽⁷⁾。Mgイオンは、直径がZnと同じであるので、(Al)GaNと比べて歪も効率低下の心配も少ない。

市販の(Mg)ZnOベースUVデバイスは恐らく、エミッタよりもディテクタ用途で実用化される、 p 型ドーピングを必要としないフォトディテクタ技術(フォトコンダクタ、ショットキーダイオード、金属-半導体-金属デバイス、表面音響波デバイス)がすでに実証されているからだ。

UVフォトディテクタは、火災・化学薬品・生物学的薬剤検出、UV天文学、次世代ミサイル警告・誘導システム、敵対放火の特定、環境モニタリング、見通し外(NLOS)通信などのアプリケーションで弱いUV信号の検出用途が予想されている。誤認警報、背景騒音を最小に抑えるために、このようなシステムの多くはUVスペクトラムのソーラブラインドSB域で動作する。

(Al)GaNベースディテクタは近UV域の動作は優れているが、現在商用化されているSB検出システムは通常、セシウムテルル(Cs_2Te)光電陰極を持つ光電子増倍管(PMT)をベースにしている。これらの検出限界は325nmであり、太陽UVスペクトラムと重なるので、このようなセンサは太陽の背景照射に対して真にブラインド(影響を受けない)とは言えない。したがって、真のSB状態を達成するには、フィルタや複雑な光学部品が通常は必要になる。最先端のPMTディテクタの最高検出量子効率は15%。加えて、高圧真空管は大きく、壊れやすく(機械的、電氣的に。高流量は内部の電子増幅グリッドに物理的損傷を与え得る)、高価であり、高い動作電圧を必要とする。

固体SBPDは、PMTと比べると、パフォーマンス、サイズ、コスト優位性が見込める。アレイは可動部分を持たない。また、基本的に照射は強力であり、潜在的に量子効率は高く、選択的感度が高く、寿命が長く、低ノイズで、消費電力は低減する。直接遷移形半導体も、既存のフォトカソード(約25nm/dec)に比べて、鋭いカットオフ特性(<10nm/dec)を持つ。このため、UV発

光のSB域キャプチャーを最大化しながら、よりソーラブラインドにすることができる。

(Mg)ZnOベースSBPDの製造には、Mg含有が少なくとも45%でなければならないが、Mg含有が36%を越えると、岩塩型MgOの相分離が現れることが多くの研究で分かっている。しかし先頃、緩衝層を用いて基板界面における歪エンジニアリングによって、Mg濃度が49%を越える単相ウルツ鉱層が実現された(ZnOとチタン酸ストロンチウム- $SrTiO_3$ -もしくはバルクZnO基板)^{(8)~(10)}。

さらに、Mg合金が p 型ドーピングを容易にするという報告があった。2つの主な理由はこうなっている。まず、ZnOにMgを加えると伝導体エッジが高エネルギーの方にシフトする。これによってドナー状態の活性化エネルギーが増加し、その結果 n 型背景電子濃度が減少する⁽¹¹⁾。次に、Zn欠陥(アクセプタ)濃度は、Mg濃度とともに増加することが観察された。これはホール濃度および p 型伝導性の増加を押し上げる⁽¹²⁾。(Al)GaNと比較したもう1つの基本的な優位性は、イオン放射や高エネルギー粒子に対して(Mg)ZnOの

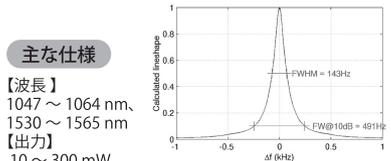
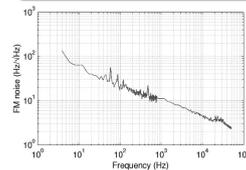
Eternal™ SlowLight™ シリーズ

独自のVirtual Ring™ 構造を採用した SlowLight™ 技術により、業界最高水準の低ノイズ&狭い線幅をコンパクトなオールファイバ構成で実現。

脅威の狭帯域
超低AM/FMノイズ
タフで高い安定性
低消費電力



SL130モデル(200Hz)のFMノイズおよび線幅



主な仕様

- 【波長】
1047 ~ 1064 nm,
1530 ~ 1565 nm
- 【出力】
10 ~ 300 mW
- 【線幅】
< 400 Hz (オプション:< 200 Hz)
- 【RIN】
< -120 dBc/Hz (@1MHz)
(オプション:< -130)
- 【周波数/ノイズ】
55 Hz/√Hz (@100Hz)
(オプション:30)
- 【S/N】
> 80dB (0.05nm RBW)
- 【サイトモード抑制】
> 75 dB (@3MHz)
- 【チューニング】
1、10、20、30 GHz
(PZTタイプ)

主な用途

- ・ファイバーセンシング
- ・各種センシング
(音響、海洋、防衛など)
- ・ライダー
- ・レーザー干渉計
- ・コヒーレント通信
- ・インジェクション・シーディング
- ・マイクロ波・テラヘルツ
フォトニクス

<http://www.japanlaser.jp/>

E-mail: lase@japanlaser.jp

JLC 株式会社 日本レーザー
JAPAN LASER

本社 〒169-0051 東京都新宿区西早稲田2-14-1

TEL: 03-5285-0863 (直)

大阪支店 TEL: 06-6323-7286

名古屋支店 TEL: 052-205-9711

抵抗が遙かに大きい点が挙げられる。

現在の(Mg) ZnOベースSBPD研究は、最近ナノ構造に広がっている。ナノ構造によって得られる点は、より高い結晶品質、無極性コアシェル接合、シリコンとの親和性向上、不整合基板上で非常に広い範囲の低温化学成長、サイズに関連した有利な青方偏移、デバイス加工の減少(交差指型パターンングは回避可能)、固有の反射防止特性である。確かにZnOナノワイヤベースUV PDは文献では広範な報告はあるが、そのようなデバイスはバルクデバイスと比較した広い利得帯域、非常に高い光伝導利得(ほぼ10⁸まで)、単一光子感度、ショットキーバリアコンタクトを示している。これらによって長い過渡性がなくなり、結果的に応答速度が向上する。

要言すると、(Al) GaNベースDUV固体エミッタとディテクタは亀裂や期

待はずれの効率を示した、したがって(Mg) ZnOベース代替が可能な置き換えとして研究されている。

この研究は、基板界面における歪エンジニアリングの最近の進捗によって前進しており、49%までのMgを含む单相ウルツ鉱(Mg) ZnOが安定化してきている。

さらに、非合金ZnOのp型ドーピング問題(ネイティブドナー補償および不十分なアクセプタ濃度に関連)は、(Mg) ZnOではかなり軽減される。Mg含有によってドナー状態の活性化エネルギーが高く、亜鉛欠陥アクセプタ密度が増えるためである。ディテクタ用途では、p型ドーピングは必須ではなく、ナノ構造(Mg) ZnOベースデバイスはすでに、薄膜(Al) GaNベースデバイスと比較して、改善されたパフォーマンス、簡素化された加工、幅広さ、低コストが実証されている。

謝辞

著者たちは、この研究に対する支援で、カルロス・リー(フランス、パリの欧州フォトニクス業界コンソーシアム長官)に感謝する。また、最先端のp型ZnOドーピングについて有益な議論では光州化学技術院(GIST; 韓国・光州)のSeong-Ju Park教授、最先端のナノ構造UVフォトディテクタに関する議論ではマドリッド自治大学のホセ・ルイス・バウ教授に感謝する。

参考文献

- (1) D. J. Rogers et al., Proc. SPIE, 7605, 76050K-1 (2010).
- (2) D. J. Rogers and F. Hosseini Teherani, Encyclopedia of Materials Science & Technology, 1-5, Elsevier, Oxford, England (2010).
- (3) J.-C. Fan et al., Prog. Mater. Sci., 58, 874 (2013).
- (4) K. Nakahara et al., Appl. Phys. Lett., 97, 013501 (2010).
- (5) A.-S. Gadallah et al., Appl. Phys. Lett., 102, 171105 (2013).
- (6) M. Henini and M. Razeghi, III-Nitride Optoelectronic Devices, Chapter 1, Elsevier, England (2004).
- (7) D. J. Rogers et al., Proc. SPIE, 8626, 862601 (2013).
- (8) S. Fujita et al., Phys. Status Sol. B, 241, 599 (2004).
- (9) W. Yang et al., Appl. Phys. Lett., 82, 3424 (2003).
- (10) Q. Zheng et al., Appl. Phys. Lett., 98, 221112 (2011).
- (11) P. Wang et al., Appl. Phys. Lett., 89, 202102 (2006).
- (12) Y. F. Lee et al., Appl. Phys. Lett., 91, 232115 (2007).

著者紹介

デイビッド J. ロジャースはCTO、フィリップ・ボープはCOO、エリック V. サンダナはエンジニア、フレクテ・ホセイニ・テヘラニはフランス、ナノベション社のCEO。

e-mail: rogers@nanovation.com URL: www.nanovation.com

リアン・マクリントクは助教授、マニエ・ラゼギはノースウエスタン大学電気・コンピュータ工学教授、量子デバイスセンター長。URL: www.northwestern.edu