

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 1日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760223

研究課題名（和文） 精密超音波計測による酸化亜鉛単結晶／薄膜の評価

研究課題名（英文） Evaluation of ZnO single crystal/thin film by precise ultrasonic measurements

研究代表者

大橋 雄二 (OHASHI YUJI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50396462

研究成果の概要（和文）：

精密超音波計測による酸化亜鉛のバルク単結晶および薄膜の評価法についての基礎を構築した。高精度に音響関連物理定数を決定したバルク単結晶を標準試料として用いて、薄膜の評価を行う手法を開発した。異方性を考慮した抵抗率の評価を行うために、一方の抵抗率のみが関与する超音波の伝搬モードと二つの抵抗率が関与する伝搬モードの位相速度および伝搬減衰を計測することでそれらを決定する手法を開発した。

研究成果の概要（英文）：

A foundation of evaluation method for bulk single crystal and thin film of zinc oxide was developed using a precise ultrasonic measurement technology. A technique for evaluating thin films was developed based on results of bulk single crystals with accurate acoustical physical constants used as standard specimens. Also, a technique of determining resistivities by measuring phase velocities and propagation attenuations of two ultrasonic wave modes concerning only one resistivity and both of two resistivities was investigated to evaluate the resistivity of the zinc oxide in consideration of anisotropy.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 2011年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 2012年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子・電気材料工学

キーワード：超音波計測、酸化亜鉛単結晶、酸化亜鉛薄膜、抵抗率評価

1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛(ZnO)は、古くから研究されている材料であり、圧電性を有することから圧電効果を利用した弾性波デバイスへの応用がなされてきた。最近になって、半導体デバイスとして不可欠な p 型半導体の再現性・信頼

性が実証され、半導体としての実用化に向けた研究が盛んになってきた。ZnO は Si よりも 3 倍大きなエネルギーバンドギャップを有するワイドバンドギャップ半導体であり、Si の性能限界を超えるオプトエレクトロニクスデバイス用の材料の一つとして期待され

ている。現在主流の GaN と比較すると、バンドギャップが同程度 (3.4 eV) であるが、励起子結合エネルギーが GaN の約 2 倍あり、原料費も安価なことから、高効率な紫外発光材料として注目されており、高効率・高輝度白色照明などへの応用が期待されている。

ZnO はこれまで実用的な大型サイズの結晶はなかなか得られておらず、十分な基板供給はされていなかった。そのため、従来は ZnO のデバイス作製の成膜にはサファイア基板などを用いたヘテロエピタキシャル膜を利用するしかなかった。しかし、近年になって、水熱合成法により 2 インチ以上の比較的大型のバルク単結晶の育成が成功するようになった。これにより、ヘテロエピタキシーにおいて問題となる格子不整合や熱膨張係数の違いによる残留応力・歪み、クラック発生などの問題を大幅に軽減できるホモエピタキシャル成長を行なうことができる。しかし、基板自体に問題がある場合、ホモエピタキシーであっても良好な膜を得られる保証はない。特に、ZnO 単結晶は一般に結晶中に抵抗率の分布ができることが知られており、その制御が重要な課題となっている。今後、良好なオプトエレクトロニクスデバイス作製のための基板供給を行なっていくには、単結晶基板の特性・問題を明らかにするとともに、必要な評価技術を確認しておくことが重要になる。また、実際にオプトエレクトロニクスデバイスとして利用される構造、すなわち薄膜状の特性評価の手法も不可欠である。膜の評価法としては、従来から X 線回折や反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) などがあがるが、基板面全体の特性分布を定量的にかつ高精度に評価することは困難である。

研究代表者は、物質・材料表面の弾性特性 (漏洩弾性表面波 (LSAW) 速度) を非破壊・非接触的に定量計測できる直線集束ビーム超音波材料解析 (LFB-UMC) システムを中心システムとした「超音波マイクロスペクトロスコーピー (UMS) 技術」に関する基礎研究および応用開発研究を進めてきた。特に LSAW は基板表面下約 1 波長にほとんどのエネルギーを集中して伝搬するため、電子デバイスで重要となる基板表面あるいはデバイス形成表面の特性を反映した情報を基板面全体にわたって得ることができ、単結晶基板や薄膜評価に対して非常に優れたポテンシャルを有している。これまで、研究代表者は、ZnO の属する六方晶系 (点群 $6mm$) 単結晶に対する精密な音響関連物理定数 (弾性定数、圧電定数、誘電率、密度) の決定方法に関する理論的検討を行っている。また、ZnO バルク単結晶に対して抵抗率分布に依存した弾性特性 (LSAW、縦波、横波の速度や減衰) の大きな変化を捉えており、抵抗率評価法の

可能性を示す結果は得られている。この結果をさらに拡張して、圧電単結晶評価法に抵抗率の異方性を考慮した LSAW 伝搬特性解析法を開発し、抵抗率評価のための理論的・実験的検討を行ない、評価のための基盤作りを行うことが重要である。

2. 研究の目的

上述の概要を踏まえ、本研究では ZnO を取り上げて、具体的に以下の課題を遂行する。

- (1) LFB-UMC システムの複素計測法による ZnO 薄膜の測定方法の検討
- (2) 導電性 (抵抗率) の異方性を考慮した LSAW 伝搬特性解析法と評価法の開発
- (3) バルク単結晶における弾性特性と電気特性 (抵抗率) の間の基礎的関係の決定と評価方法の検討
- (4) 薄膜評価法の開発

3. 研究の方法

(1) ZnO バルク単結晶の評価

①音響関連物理定数の決定:

水熱合成法により育成された ZnO 単結晶に対して、LSAW 速度分布測定を行い、均質性を評価する。バルク波音速測定を行い、音響関連物理定数 (弾性定数、圧電定数、誘電率、密度) を決定し、評価の基準となる標準試料を作製する。

②弾性特性測定による抵抗率評価法の開発

導電率 (抵抗率) を等方的に仮定した LSAW モードの計算モデル (誘電緩和) は検討済みである。これを基に抵抗率の異方性を考慮したモデルに拡張し、理論的・実験的検討を行ない、弾性特性 (速度・減衰) から抵抗率を評価する方法を開発する。弾性特性は抵抗率以外の要因でも変化することが予想されるため、抵抗率が関与する (すなわち圧電が関与する) 場合と関与しない場合の伝搬モード・伝搬方向を選択することで、関与する定数の違い・感度の違いから特性変化の要因を区別する。

(2) システム・測定法の改良

薄膜/基板構造に対する LSAW 伝搬特性 (速度、減衰) は、薄膜厚さ (H) と周波数 (f) の積 fH に依存して変化する。また、誘電緩和による分散特性を捉えるためには周波数依存性の計測は不可欠である。この精度を向上させるために、複素 $V(z)$ 曲線測定・解析法および、校正を行なうための標準試料と校正方法について検討を行う。

(3) 薄膜の作製と評価

予め LSAW 速度分布の測定を行なったバルク単結晶基板上に薄膜を作製し、基板と膜の特性を分離して評価できるようにしておく。ZnO 薄膜は、DC スパッタ法、RF スパッタリング法、レーザーアブレーション法により作製する。作製した試料に対し、LSAW およびバル

ク波の伝搬特性（速度、減衰）の周波数依存性の計測を行ない、多結晶膜、バルク単結晶の違いについて検討する。

4. 研究成果

水熱合成法により育成された ZnO バルク単結晶試料(Z-, Y-, 28.39° Y-cut 面)を準備した。これらの試料に対し、LFB-UMC システムを用いて 225 MHz における LSAW 速度分布測定を行った。圧電と結合する伝搬モードに対して現れる LSAW 速度の変動から、試料内の高抵抗部分と低抵抗部分を分類した。各カット面の高抵抗、低抵抗部分で均質な領域を選択し、UMS システムによりバルク波音速（縦波音速、横波音速）を測定した。また密度はアルキメデスの原理に基づいて測定した。以前検討した音響関連物理定数決定法に基づき、上述のバルク波音速を用いてバルク単結晶の精密な音響関連物理定数を決定した。結果を表 1 に示す。ただし、誘電率は $\epsilon_{11}^s/\epsilon_0=8.55$ 、 $\epsilon_{33}^s/\epsilon_0=10.20$ としている。ここで定数決定に用いた試料は、以降の評価における標準試料として用いることができ、また表 1 の定数は、弾性波伝搬特性（位相速度、伝搬減衰）の理論計算や評価のための基礎となる。

表 1 水熱合成法により作製された ZnO 単結晶に対して決定した音響関連物理定数.

| Constant | | Determined |
|---|------------|---------------------|
| Elastic constant ($\times 10^{11}$ N/m ²) | c_{11}^E | 2.0963 ± 0.0010 |
| | c_{12}^E | 1.2107 ± 0.0011 |
| | c_{13}^E | 1.0494 ± 0.0020 |
| | c_{33}^E | 2.1088 ± 0.0012 |
| | c_{44}^E | 0.4244 ± 0.0001 |
| Piezoelectric constant (C/m ²) | e_{15} | -0.471 ± 0.003 |
| | e_{31} | -0.630 ± 0.069 |
| | e_{33} | 1.337 ± 0.005 |
| Density (kg/m ³) | ρ | 5674.8 ± 0.2 |

次に、音響特性の抵抗率依存性について検討するために、誘電率に導電性を導入した計算モデルで、バルク波および LSAW の伝搬特性の数値シミュレーションを行った。ここでは、抵抗率に異方性があるものと仮定して、 ρ_{11} および ρ_{33} を定義して、異方性の度合い（ ρ_{11} と ρ_{33} の比）を変化させて数値シミュレーションを行い、LSAW およびバルク波の速度・減衰の周波数依存性を求めた。

実験的な検証を行うために、抵抗率分布のある Z-cut ZnO 単結晶試料を用いた。この試料に対し、LSAW 速度分布を測定した結果を

1 に示す。測定領域内の LSAW 速度分布は 49 m/s と大きな分布であった。この試料の中心位置において、Z 伝搬の縦波音速測定を行った結果を図 2 に示す。Z 伝搬の縦波音速は、抵抗率のうち ρ_{33} のみが関与する伝搬モードであるため、 ρ_{33} を独立に決定することができる。図 2 の点線の計算結果が示すように、 $\rho_{33}=14.3 \Omega\text{m}$ と求めることができた。

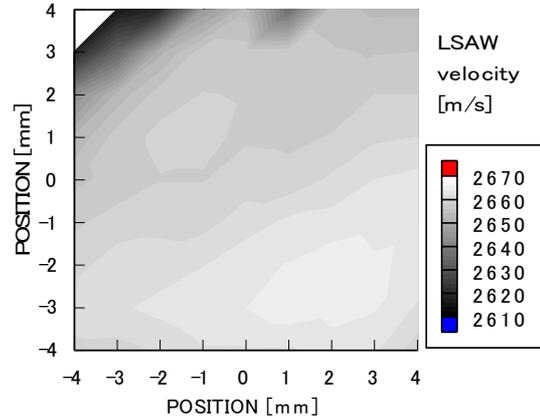


図 1 Z-cut ZnO 単結晶試料に対する LSAW 速度分布 (f=225 MHz).

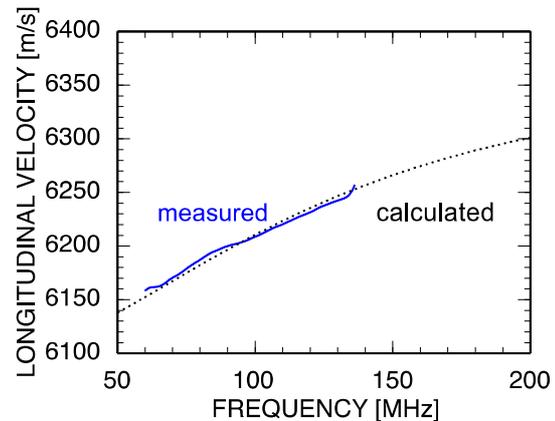


図 2 Z 伝搬縦波音速の周波数依存性 (実線: 測定値, 点線: 抵抗率 $\rho_{33}=14.3 \Omega\text{m}$ とした場合の計算値) .

次に、同じ測定位置に対して、LSAW 速度および伝搬減衰の周波数依存性を測定した結果を図 3 に示す。図 3 (a) の LSAW 速度の結果において、測定値は $\rho_{11}=\rho_{33}$ の計算結果とよく一致している。図 3 (b) の減衰の結果においては、絶対値のずれはあるものの、減衰のピークとなる周波数が $\rho_{11}=\rho_{33}$ の場合の計算結果とよく一致している。今回取り上げた試料では、抵抗率は等方的であったが、抵抗率の異方性がある場合でも上述のように計測可能な手法を開発した。

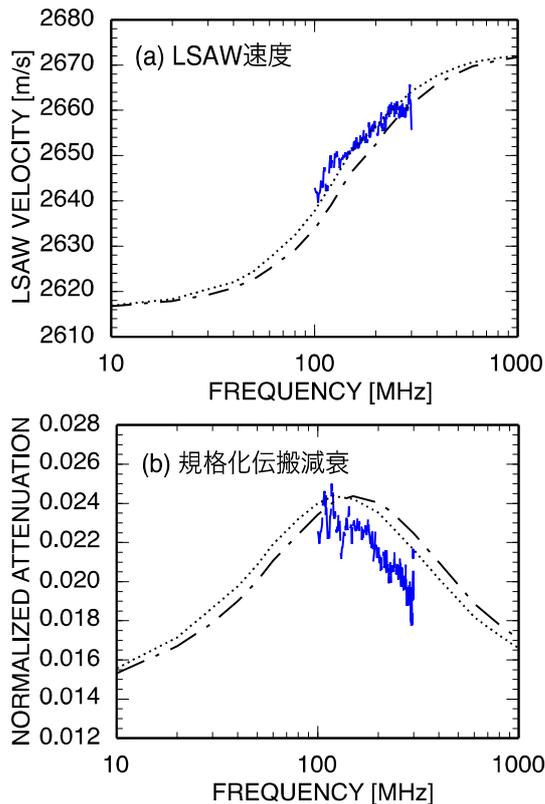


図3 LSAW 伝搬特性の周波数依存性 (実線：測定値, 点線：抵抗率を $\rho_{11} = \rho_{33} = 14.3 \Omega\text{m}$ とした場合の計算値, 一点鎖線：抵抗率を $\rho_{11} = \rho_{33} / 1.2 \Omega\text{m}$ とした場合の計算値)。

ZnO 薄膜の評価の基礎検討として、異なる製法 (DC スパッタ法、RF マグネトロンスパッタ法、レーザーアブレーション法) により SiO₂ ガラス上に成膜し、ZnO 多結晶薄膜/SiO₂ ガラス基板構造の LSAW 速度および伝搬減衰を測定し比較を行った。X 線回折法による薄膜の配向性の確認を行い、配向性がよいほど LSAW 伝搬特性がバルク単結晶のそれに近づく傾向が得られることを明らかにした。また、DC スパッタ法による成膜においては、成膜時の基板温度を変えることで (180~220℃)、弾性率と表面荒さの状態の異なる試料を作製し、評価を行った。LSAW 速度および伝搬減衰の周波数依存性を計測することで、多結晶構造による弾性率の変化と散乱減衰の変化が捉えられた。それらの結果から、状態の良い成膜条件 (表面状態がよく、弾性率が高い) ものは 200℃であった。この条件で成膜した (膜厚 10 μm) 試料に対して LSAW 速度および伝搬減衰の周波数依存性を測定した結果を図4に示す。バルク単結晶と同品質のものを SiO₂ ガラス基板上に作製した場合の計算値と、測定値と計算値の差分も合わせて示してある。多結晶薄膜ではバルク単結晶に比べ、高周波側で速度が低下し、減衰が上昇する傾向が捉えられ、多結晶になっていることで弾性

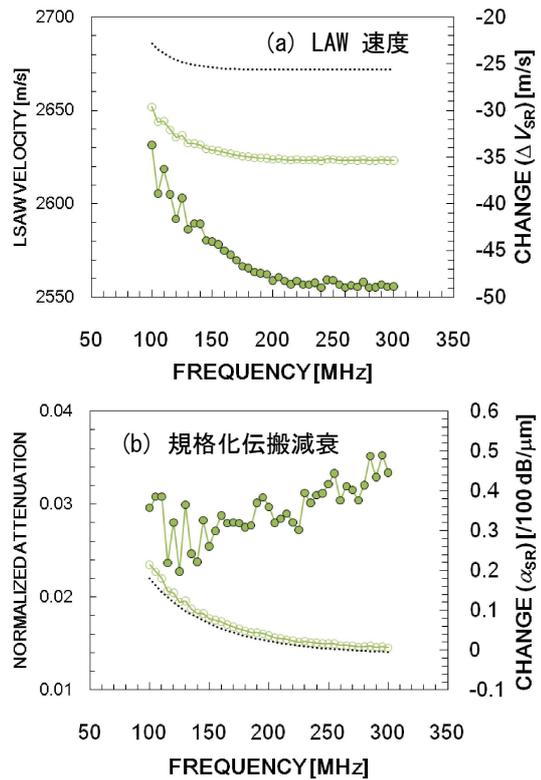


図4 ZnO 多結晶薄膜/SiO₂ ガラス基板に対する LSAW 伝搬特性の膜質の違いによる変化。(点線：単結晶に対する計算値, ○：測定値, ●：測定値と計算値の差分)

率が低下し、散乱による減衰が増加していることを示唆する結果を得た。

以上より、UMS 技術を用いた精密超音波計測による ZnO バルク単結晶および薄膜の評価のための基礎を構築した。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計2件)

- [1] 大橋雄二, 榎引淳一, 安達正利, “異なる測定法で求められた三方晶系点群 3 2 結晶の音響関連物理定数の温度係数の比較”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2012, 2013 年 1 月 29 日, 東北大学工学部青葉記念会館.
 [2] 近藤貴則, 大橋雄二, 荒川元孝, 榎引淳一, “LFB 超音波材料解析システムによる損失のある試料に対する漏洩弾性表面波伝搬特性の測定”, 電子情報通信学会超音波研究会, 2010 年 9 月 29 日, 東北大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大橋 雄二 (OHASHI YUJI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50396462