

研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム
本格研究開発ステージ ハイリスク挑戦タイプ 事後評価報告書

研究開発課題名	: ピコ秒応答性高機能シンチレーターZnO 結晶の大型結晶育成量産実用化技術の開発
プロジェクトリーダー	: 株式会社福田結晶技術研究所
所属機関	: 株式会社福田結晶技術研究所
研究責任者	: 猿倉信彦（大阪大学）

1. 研究開発の目的

次世代 X 線自由電子レーザー、EUV リソグラフィー装置に使用されるシンチレーター用に使用されるような ZnO 結晶育成技術の開発をする。

研究責任者らが開発した発光寿命 3.1ps、発光効率 50%以上という高機能性 ZnO 結晶を、機能性を落とさずに実用化レベルの 3 インチ大型結晶まで育成する技術の開発をすることを目指す。種結晶の研磨条件・結晶の育成条件のマトリクス最適化、種結晶の表面状態が結晶育成に与える影響とそのメカニズムの解明を目指し、育成実験および光学特性評価を行う。さらに、大阪大学と福田結晶技術研究所の研究成果を互いにフィードバックすることにより結晶育成の再現性および量産実用化への指標を明確にすることで、早期の事業化につながる。

2. 研究開発の概要

①成果

次世代 X 線自由電子レーザー、EUV リソグラフィー装置に使用されるシンチレーター用に使用されるシンチレーター用 ZnO 結晶の量産化と実用化に向けた結晶育成技術の開発をした。

結晶サイズを2インチから結晶サイズ 3 インチにスケールアップする際には、新たに考案したホットゾーンにより育成実験を成功させた。目標としていた結晶サイズ 3 インチ、結晶成長速度は 0.15mm/day 以上、結晶 (EPD) は C 軸垂直面において 100 個/cm² 以下を達成し、発光特性に優れた不純物添加量、面方位もある程度特定できた。結晶育成とその有用性評価を並行することで、大型化、高性能化、高均一性の確保が保障されつつあり、高速シンチレーターとしての応用可能性が一段と高まった。

本研究で開発する高機能性シンチレーターの用途の一つが次世代半導体製造技術である EUV リソグラフィーの光源診断に、また、ガンマ線や中性子線等、放射線種類による影響の違いの評価を実施、不純物ドーピングだけでは成しえない高速応答の可能性を探ることで様々なニーズにこたえる蛍光寿命・発光効率のカスタマイズの実現が可能となる。高温低欠陥およびドーピング技術応用により、LED 用、圧電用 3 インチ結晶製造安定化にも役立たせ高品質の ZnO 製造事業化を可能にする。

研究開発目標	達成度
①大型結晶育成内の結晶育成、光学特性のシミュレーションと検証	① 内筒内の流体力学シミュレーション、結晶成長シミュレーションおよび第一原理計算に基づく物性予測について議論を重ね、その手法・パラメータ選定の方針を固めたが、作成された不純物添加 3 インチ ZnO 結晶について、発光特性の内筒内での位置依存性を調査したところ、予想外に、位置依存性は無く、不純物の偏析も殆ど見られないという実験結果から、シミュレー

<p>②種結晶の表面状態が結晶育成に与えるメカニズムの解明</p> <p>③放射線照射による高速応答化の検証</p> <p>④結晶育成条件の最適化 (目標値:3インチの大きさで、結晶成長速度 0.15mm/day、転位密度 $1 \times 10^2/\text{cm}^2$ 以下)</p>	<p>シヨンの必要性は当初の予定より小さくなった。</p> <p>② 種結晶の研磨状態、内筒内位置および不純物(In)添加量、結晶成長領域等の条件が発光寿命・発光量に与える影響を調査する為、各条件の ZnO サンプルについて時間分解分光を行った。その結果、In 添加量が 0.025mol%の場合、発光寿命の高速化および発光効率のバランスが良好である事が明らかになった。また、成長領域と不純物取り込み量は相関があり、発光特性のバラツキが少ない成長領域の存在を確認した。今回の測定では種結晶の研磨状態・円筒内位置と発光特性の相関は見られなかった。</p> <p>③ 不純物添加とは異なり、「結晶育成後に適用できる」高速化手法として、放射線照射による高速化を実証した。具体的には福田結晶技術研究所で作成された ZnO 結晶に、大阪大学放射線施設で γ 線や H イオンビームを照射し、その照射前後での光学特性の変化を調査した。その結果、γ 線照射の場合、約 70%の高速化に成功し、更に吸収線量が増すと短寿命化が進行する事も明らかになった。H イオンビームの場合でも、同様の高速化に成功したが、γ 線との侵入長の違いに起因すると考えられる欠陥の早期回復が確認された。</p> <p>④ 研究期間において、福田結晶技術研究所は、2 インチ ZnO 結晶育成実験を 8 回、3 インチ結晶育成実験を 2 回実施した。大阪大学の大型結晶育成内筒内の育成光学特性のシミュレーションと検証、種結晶の表面状態が結晶に与えるメカニズムの解明の課題、つまり、結晶育成条件の最適化および内筒内結晶配置の特性依存や種結晶の研磨状態、不純物添加量、結晶成長領域等の条件が発光寿命・発光量に与える影響を調査し、時間分解分光を行った。その成果を適宜フィードバックさせ、育成実験に反映させた。その結果、3 インチの大きさで、結晶成長速度 0.15mm/day、転位密度 $1 \times 10^2/\text{cm}^2$ 以下の結晶育成成果を得た。</p>
--	---

②今後の展開

公的な研究開発支援制度を活用して、事業化に向けて、ZnO 結晶の高品質化に取り組むとともに、3 インチ結晶で、結晶成長速度 0.15mm/day、転位密度 $1 \times 10^2/\text{cm}^2$ 以下の条件を満たした上で、様々な蛍光寿命、発光効率にカスタマイズした結晶の量産化を実現する。開発した結晶でシンチレータとしての有用性の検証をし、結晶を材料として活用していくパートナー企業と新しいアプリケーションにおける EUV 光源の応用へ展開していく。

3. 総合所見

一定の成果は得られており、イノベーション創出が期待される。ハイエンドの市場が不透明であるため、圧電素子などへの展開にも期待する。