

## ZnO 単結晶基板の応用に関する研究\*

遠藤 治之\*\*、泉田 福典\*\*、菊地 利雄\*\*\*、田中 槇造\*\*\*\*、  
新倉 郁生\*\*\*\*\*、柏葉 安兵衛\*\*\*\*\*

近年次世代照明や大容量記録用デバイスとして、GaN 系材料を用いた白色発光ダイオードや青紫色レーザーダイオードが脚光を浴びているが、これらのデバイスの材料として酸化亜鉛 (ZnO) が注目を集めている。ZnO は結晶成長が難しく今まで高純度な ZnO 単結晶は得られていなかったが、岩手県内に立地する東京電波(株)が、水晶の結晶育成技術を応用することにより高純度な直径 2 インチサイズ ZnO 単結晶基板の開発に成功した。岩手県工業技術センターではこの ZnO 単結晶基板の特性評価及び開発支援を行なうとともに、新たな応用製品の開発に着手した。本報告では、ZnO 単結晶基板の特性について述べた後、ZnO オープンラボについて紹介する。

キーワード：酸化亜鉛 (ZnO)、単結晶、白色 LED、青紫色レーザーダイオード

## Development of New Applications Using ZnO Single Crystal

ENDO Haruyuki, IZUMIDA Fukunori, KIKUCHI Toshio, TANAKA Shinzo  
NIIKURA Ikuo and KASHIWABA Yasube

In recent years, white Light Emitted Diode (LED) and blue violet Laser Diode (LD) using gallium nitride semiconductor have become attractive for next generation lighting and large capacity media devices. It appears that zinc oxide is useful as material for these devices.

A 2inch diameter single crystal of highly pure zinc oxide (ZnO) was developed by TOKYO DENPA CO. LTD. for the first time. Iwate Industrial Research Institute has started to research characteristics of ZnO and develop new applications. In this paper, characteristics of ZnO and introduction to the ZnO Open Laboratory are described.

**key words: zinc oxide single crystal, white light emitted diode, blue violet laser diode**

### 1 緒 言

近年、次世代照明や大容量記録用デバイスとして、白色発光ダイオードや青紫色レーザーダイオードが注目されている。

これらのデバイスは発光層として GaN 系薄膜材料が用いられており、その基板としてサファイア基板が使用されているが、GaN とサファイア基板は格子定数のミスマッチが大きい為、GaN 薄膜に欠陥が多く、よりミスマッチの少ない基板が求められている。この状況下にあって、岩手県内に立地する東京電波(株)が、高純度な直径 2 インチサイズ酸化亜鉛 (ZnO)

単結晶基板の作製に成功した。ZnO 単結晶基板はバンドギャップが 3.2eV 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 と大きく、高効率の発光ダイオードや紫外レーザーとして期待される材料である。当センターでは、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に着手した。本報告では、ZnO 単結晶基板特性の紹介ならびに評価・試作を行なう ZnO オープンラボの整備状況について報告する。

\* 戦略的技術開発推進事業  
\*\* 電子機械技術部  
\*\*\* 電子機械技術部 (現在 岩手県商工労働観光部科学技術課)  
\*\*\*\* 電子機械技術部 (現在 岩手県立産業技術短期大学校)  
\*\*\*\*\* 東京電波(株)  
\*\*\*\*\* 岩手大学工学部電気電子工学科

## 2 ZnO 単結晶基板の紹介

表1にZnOの主な特性を示す。<sup>1) 2)</sup> また、図1及び図2には、東京電波(株)が開発したZnO単結晶のインゴット及び直径2インチ基板を示す。ZnO単結晶の育成は、従来から水晶の育成方法として広く知られている水熱育成法により行っている。

表1 ZnOの主な特性

項目	単位	特性値
結晶対称性		六方晶 ウルツァイト (6mm)
格子定数	a	3.24265
	c	5.1948
融点		1975
バンドギャップ	eV	3.2
色		無色透明、黄着色
硬度	Mohs	4

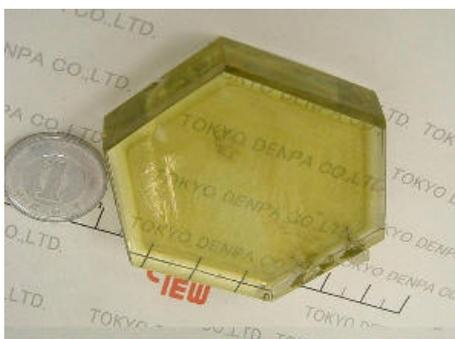


図1 ZnO単結晶インゴット

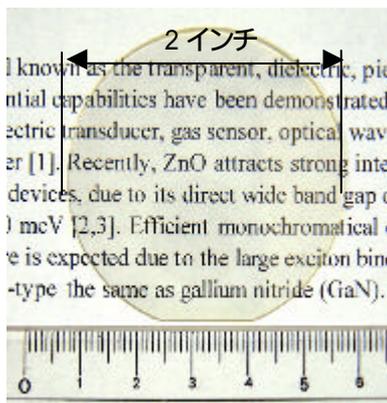


図2 直径2インチ ZnO単結晶基板

図1に示すインゴット状態のZnO単結晶は、緑黄色に着色しているが、これは主に種結晶を中心として、O面側に成長した部分に含まれる不純物に起因するものである。Zn面側に成長したZnO単結晶は、図2に示すように無色透明で、可視光領域では80%程度の高い透過率を示す。図3に、10mm×10mmサイズのZnO単結晶基板の寸法を示す。基板表面には、Zn面(+C面)と、O面(-C面)がある為、表裏

判別をする目的で基板の一角のみ、斜めに加工がされている。図4には、従来からあるCVT(Chemical Vapor Transport)法によって成長されたZnO単結晶基板とのX線回折(XRD)評価結果の比較を示す。<sup>3)</sup> この結果から水熱育成法によって成長したZnO単結晶はXRDの半値幅が狭く、結晶性が優れていることが判る。図5には、基板表面の粗さを原子間力顕微鏡(AFM)によって測定した一例を示す。測定領域10μm×10μm、縦軸フルスケール2.5nmにおいて、Rms=0.13nmを示しており、非常にフラットな基板表面になっていることが分かった。

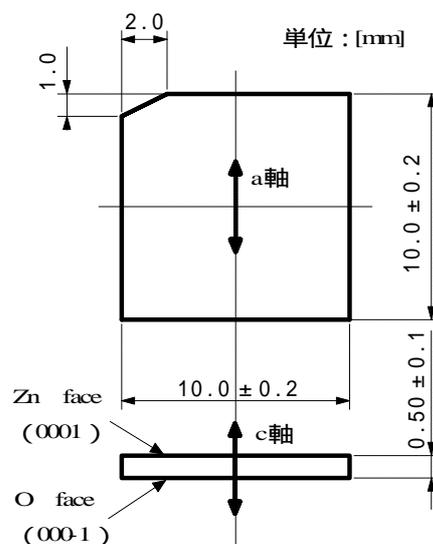


図3 10mm×10mm ZnO単結晶基板寸法

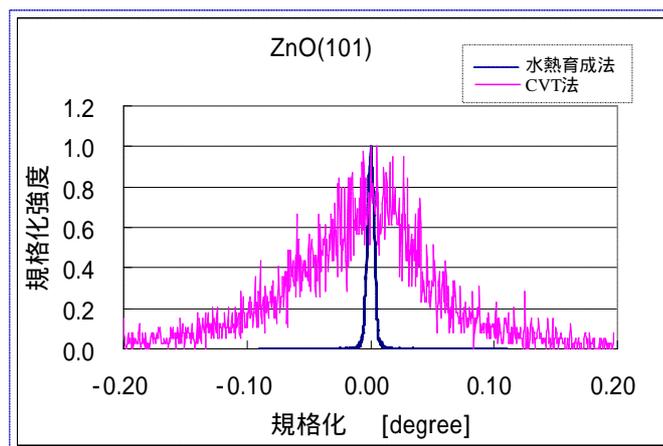


図4 XRD評価結果

## ZnO 単結晶基板の応用に関する研究

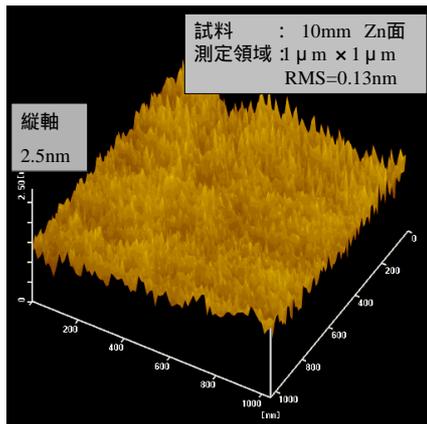


図5 AFMによる基板粗さ測定結果

### 3 ZnO オープンラボ

ZnO 単結晶基板の応用としては、現在白色 LED や青紫色レーザーダイオードに使用されているサファイア基板の代替が最も有望視されている。当センターではこれらの応用に加え、県内企業と共同で半導体特性及び圧電性や光の透過性等バルク単結晶の未評価特性をいち早く評価し、新たな応用を検討することにしている。これらの評価及び試作を行う施設として、センター内に ZnO オープンラボを開設置したもので以下に紹介する。

表2 クリーンルームの概要

	クリーンルーム1 (暗室)	クリーンルーム2
広さ	20m <sup>2</sup>	65m <sup>2</sup>
クリーン度	クラス1000	クラス1000

表3 ZnO オープンラボ装置の一覧

	装置名
評価用装置	水銀プローブ式キャリア密度測定装置
	非接触シート抵抗測定装置
	ホール効果測定装置
	フォトルミネッセンス測定装置
	分光光度計
	半導体パラメータアナライザ
試作用装置	電子線描画装置
	両面マスクアライナー装置
	分子線エピタキシー装置
	三元スパッタ装置
	マニュアルワイヤーボンダー装置

表2及び表3にクリーンルームの概要及び平成15年度までに整備した設備一覧を示す。クリーンルームは2箇所あり、1箇所は電子線描画装置や両面マスクアライナーが設置され、フォトリソグラフィ工程を行う暗室となっている。他の1箇所

は、分子線エピタキシー装置や三元スパッタ装置が設置された薄膜の成膜や微細加工を行う実験室となっている。また、その他の評価用装置は電子計測室に設置されている。

ZnO オープンラボの開設に当たり、評価用装置に関してはLED等の応用製品の開発を主目的とし、今まで当センターに無かった半導体特性や光学的特性の評価装置を充実させた。試作用装置に関しては、半導体微細加工からパッケージングまでの一連の試作工程を、全て当ラボにて行えるように設備を整備中である。これらの装置は、当センターと共同研究契約を締結した県内企業の研究員に自由に使用して頂き、ZnO単結晶基板の応用研究を共同で行うものである。

以下に平成15年度までに整備した装置の概略仕様を示す。

#### 3-1 評価用装置

##### 3-1-1 水銀プローブ式キャリア密度測定装置

本装置(図6、表4)は、半導体と水銀電極とのショットキー接合により半導体のキャリア密度測定を非破壊で行う装置である。



図6 水銀プローブ式キャリア密度測定装置

表4 水銀プローブ式キャリア密度測定装置の主な仕様

項目	内容
メーカー名・型式	(株)堀場製作所 AP-2000
測定方式	水銀プローブ式
キャリア密度測定範囲	$1 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ (材料に依存)
試料サイズ	15mm ~ 150mm
LCRメータ	アジレントテクノロジー 4284A

##### 3-1-2 非接触シート抵抗測定装置

本装置(図7、表5)は、高周波渦電流法により酸化物や各種金属薄膜等の抵抗率測定を非接触で行う装置である。



図7 非接触シート抵抗測定装置

表5 非接触シート抵抗測定装置の主な仕様

項目	内容
メカ名・型式	ガンソ(株)
測定方式	渦電流方式
抵抗率測定範囲	0.001 $\cdot$ cm ~ 100 $\cdot$ cm
試料サイズ	20mm ~ 200mm

### 3-1-3 ホール効果測定装置

本装置(図8、表6)は、半導体単結晶や薄膜の抵抗率測定、キャリア密度や移動度の測定、キャリアタイプの判定を行い、電気的特性評価を行う装置である。



図8 ホール効果測定装置

表6 ホール効果測定装置の主な仕様

項目	内容
メカ名・型式	(株)東陽テクニカ RESITEST 8310
測定方式	ファンデルポール法 DC磁場及びAC磁場 温度範囲 15K ~ 300K
抵抗測定範囲	$10^{-1}$ ~ $10^{13}$
磁界発生部	電磁石方式 DC -0.8T ~ +0.8T
試料サイズ	10mm x 10mm

### 3-1-4 フォトルミネッセンス測定装置

本装置(図9、表7)はフォトルミネッセンス効果により、半導体単結晶や薄膜の結晶欠陥や発光プロセスの評価を行う装置である。



図9 フォトルミネッセンス測定装置

表7 フォトルミネッセンス測定装置の主な仕様

項目	内容
メカ名・型式	(株)堀場製作所 Photopuminor-U
励起光源	He-Cd レーザ 発振波長 325nm スポット径 100 $\mu$ m 以下
検出器	CCD 検出器
波長範囲	300nm ~ 1000nm
波長分解能	0.06nm 以下
温度範囲	4K ~ 300K
マウントステージ	試料サイズ 3" 以内

### 3-1-5 分光光度計

本装置(図10、表8)は、基板や薄膜材料の透過率、反射率及び発光スペクトル測定などの光学的特性評価に使用する装置である。



図10 分光光度計

## ZnO 単結晶基板の応用に関する研究

表 8 分光光度計の主な仕様

項目	内容
メーカー・型式	日本分光(株) V-550
波長範囲	190nm ~ 900nm
波長精度	±0.3nm 以下
試料サイズ	10mm × 10mm

### 3 - 1 - 6 半導体パラメータアナライザ

本装置(図11、表9)は、高精度大容量電流電圧源と高精度測定部により半導体や各種電子部品の電氣的測定を行なう装置である。



図 11 半導体パラメータアナライザ

表 9 半導体パラメータアナライザの主な仕様

項目	内容
メーカー・型式	ケール・インスツルメンツ(株) 4200-SCS
電圧測定レンジ	1μV/200V
電圧分解能	1μV
電流測定レンジ	0.1fA/1A
電流最小分解能	0.1fA
電流印加分解能	1.5fA
最大電流印加	1A (at 20V)

### 3 - 2 試作用装置

#### 3 - 2 - 1 電子線描画装置



図

#### 1 2 電子線描画装置

本装置(図12、表10)は電子線をスキャンすることにより、サブミクロンオーダーでレジストをパターン化する装置である。

表 10 電子線描画装置の主な仕様

項目	内容
メーカー・型式	(株)エリックス ELS-3700S
電子線走査領域	0.2mm × 0.2mm、0.5mm × 0.5mm 1.0mm × 1.0mm
最小線幅	100nm
ステージ移動範囲	X : 60mm Y : 90mm

#### 3 - 2 - 2 両面マスクアライナー装置

本装置(図13、表11)は、フォトリソグラフィ法により、フォトレジストの露光を行う装置で、ZnO や他の薄膜材料等の微細加工(パターン形成)を行う為に使用する。



図 13 両面マスクアライナー装置

表 11 両面マスクアライナー装置の主な仕様

項目	内容
メーカー・型式	エーパ光学 PEM-800
試料サイズ	最大 4インチ
アライメント誤差	±5μm
解像度	3μm (ライアント スペース)

#### 3 - 2 - 3 分子線エピタキシー装置

本装置(図14、表12)は、固体蒸発源(Kセル)とRFラジカル源により、基板上にZnO薄膜やGaN薄膜を分子層レベルで制御しながら成膜が可能な装置である。



図14 分子線エピタキシー装置

表12 分子線エピタキシー装置の主な仕様

項目	内容
メカ名・型式	エパ・システム UMB-200
試料サイズ	最大直径2インチ
最高到達真空度	$6.65 \times 10^{-8}$ Pa 以下
K切数	5式
RF加熱源	1式
EBガン	1式

### 3-2-4 三元スパッタ装置

本装置(図15、表13)は、三種類のターゲットの同時放電が可能なマグネトロンスパッタ装置で、酸化物薄膜や各種金属の成膜を行う装置である。



図15 三元スパッタ装置

表13 三元スパッタ装置の主な仕様

項目	内容
メカ名・型式	(株)アルパック MPS-3000
スパッタ方式	斜入射三元同時 マグネトロンスパッタ
最高到達真空度	$6.7 \times 10^{-6}$ Pa 以下

試料サイズ	最大 2インチ
スパッタコート	直径5インチ×1 直径4インチ×1 直径2インチ×1
基板加熱温度	最高 800

### 3-2-5 マニュアルワイヤーボンダー装置

本装置(図16、表14)は、電子デバイス等のチップ上に形成された電極へ電線を接続する装置である。



図16 マニュアルワイヤーボンダー装置

表14 マニュアルワイヤーボンダー装置の主な仕様

項目	内容
メカ名・型式	WESTBOND MODEL-7456
ボンディング方式	超音波及び 超音波熱圧着方式
ワイヤ材質	Au, Al
ワイヤ直径	18 μm ~ 50 μm

## 4 結 言

東京電波株が開発したZnO単結晶基板の特性評価を進め、従来のCVT法により成長した基板に比較し優れた結晶性を持つことが分かった。今後は基板特性の評価を進めると共に、新たな応用製品の研究開発を行う予定である。

本研究は、岩手県戦略的技術開発推進事業(事業期間:平成15年度~17年度)により実施しているものである。

## 文 献

- 1) 塩寄忠監修: 圧電材料とその応用、シーエムシー出版、(2002)
- 2) 鯉沼秀臣編著: 酸化物エレクトロニクス、培風館(2001)
- 3) 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)