

デバイス開発用大面積高性能酸化亜鉛ウェハーを開発

平成19年 8月28日

独立行政法人物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸輝雄；以下、NIMS）の光材料センター 光電機能グループの大橋 直樹グループリーダーらは、三菱ガス化学株式会社（社長：酒井和夫；以下、MGC）と共同で、酸化物電子デバイス作製に有用な大面積酸化亜鉛¹⁾ ウェハーを液相エピタキシー(LPE)法²⁾ で製造する技術を開発した。
2. 近年、水熱合成技術によって育成された純酸化亜鉛単結晶ウェハーが供給され、酸化亜鉛に関する研究開発が促進されてきた。一方、電子デバイスを構成する上では、ドーピングを施したウェハーや、添加物を加えてバンドギャップ幅を制御した固溶体ウェハーが有用である。しかし、水熱合成法ではそうした固溶体ウェハーの製造には困難が伴う。また、量産化を見込む上では、大面積のウェハーが必要とされていた。
3. 今回、MGCが培ったLPE技術と、NIMSが培ったワイドギャップ半導体結晶技術を連携させて開発を進めた。LPE法は低融点の融剤に溶かし込んだ原料を基板上に結晶成長させる技術であり、種々の副成分を添加した結晶の育成が可能である。例えば、アルミニウムを添加して高い伝導性を付与した酸化亜鉛や、酸化マグネシウムとの固溶体化³⁾ によって、純酸化亜鉛に比べて、バンドギャップを拡張した酸化亜鉛などの様々な特性をもったウェハーの製造が実現する。また、LPE法は大面積ウェハーの製造に適した製造技術である。
4. 酸化亜鉛は、窒化ガリウム⁴⁾ と同じ結晶構造、同様のバンドギャップを有し、オプトエレクトロニクス材料として注目され、国内外で盛んに研究開発が進められている材料である。今回の大面積固溶体ウェハー製造技術の確立により、その研究開発、あるいは、酸化物エレクトロニクスデバイスの実用化が加速されると期待される。
5. なお、本開発成果については、9月に開催される応用物理学会講演会（自9月4日至9月8日；於：北海道工業大学）にて発表されます。

研究の背景

酸化亜鉛(ZnO)は、窒化ガリウム(GaN)と同じ結晶構造をもち、可視光と紫外線の境界にあたる波長で発光する性質をもつ透明な半導体である。現在、ディスプレイ用の電極材料として、あるいは、発光ダイオード(LED)材料としての開発が進められている。記憶に新しいところでは、東北大の金属材料研究所において、酸化亜鉛からなるLEDが試作され、紫外線を発するLEDとして機能することが示されている。また、近年、フラットパネルディスプレイ用の電極材料として多用されるITO(スズドープ酸化インジウム)の主原料であるインジウム地金の価格高騰のため、酸化亜鉛はITO代替材料としても、注目されている。すなわち、様々な意味で、酸化亜鉛は酸化物エレクトロニクス材料として、今最も注目されている材料である。

シリコンテクノロジーが、良質なシリコン単結晶ウェハーの製造技術に支えられている様に、半導体素子の製造には良質な基板ウェハーの供給が不可欠である。実際に、シリコン分野では所望のドーピングを施したウェハーを容易に入手することができる。一方、オプトエレクトロニクス材料として期待される酸化亜鉛だが、これまで市場に供給されてきた酸化亜鉛ウェハーは主に水熱合成法で合成された単結晶であり、絶縁性の純酸化亜鉛の単結晶ウェハーのみであった。酸化亜鉛を半導体素子として応用するには、電気伝導度を制御するための不純物の添加やバンドギャップを制御するための添加物を加えたウェハーが必要である。添加物や不純物を添加しつつ、高い結晶性を維持し、かつ素子の製造コストを抑えるための大面積化を施した酸化亜鉛ウェハーの供給は、酸化亜鉛系のオプトエレクトロニクス素子の開発・製造において、極めて重要な課題であった。

研究成果の内容

当機構では、かねてより融剤法を応用した酸化亜鉛単結晶育成や、ドーピングによる酸化亜鉛物性制御について研究を進め、またドーピングに際して不可欠な酸化亜鉛中の微量不純物や欠陥の分析評価技術を開発してきた。一方、MGCは光通信素子用のガーネット結晶の液相エピタキシー成長を開発し、これまでにアイソレータ用ガーネットの製造を進めてきた。そうした両者のコラボレーションにより、今回の開発が実現した。

液相エピタキシー法(LPE法)は、融剤(フラックス)といわれる比較的融点の低い材料を溶融し、その融液に育成したい結晶の原料を溶解させ、この融液表面に基板材料を接することで基板上に目的の結晶を成長させる方法である。今回は、融剤中に酸化亜鉛以外に、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの原料を供給し、この融液に純酸化亜鉛の単結晶ウェハーを接することで添加物や不純物を加えた酸化亜鉛を純酸化亜鉛ウェハー上に高品質に成長させる技術の開発に成功した。

得られたウェハーの写真を図1に示す。この写真のサンプルでは、水熱合成で得られた2インチ径の純酸化亜鉛ウェハー上にLPE法で成長した酸化亜鉛・酸化マグネシウム固

溶体層が形成されている。何れも可視光に対して透明であるために、1枚の透明な板として見えるが、実際には、純酸化亜鉛と固溶体層の2層構造となっている。このエピタキシャルウェハーは、鏡面研磨された平坦な表面をもつものとなっており、酸化亜鉛デバイス製造のためのウェハーとして利用可能なものである。

試作された酸化亜鉛・酸化マグネシウム固溶体ウェハーの発光スペクトルを図2に示す。無添加の酸化亜鉛に対して、酸化マグネシウムの添加量を増して行くことによって発光スペクトルが短波長側にシフトして行く様子が示されている。JIS規格では、波長が380nmが可視光と紫外線との境界になっている。したがって、酸化亜鉛・酸化マグネシウム固溶体ではその発光が紫外線の領域にあることがわかる。

すなわち、酸化マグネシウムとの固溶体化が施された酸化亜鉛層をもったエピタキシャルウェハーは図3のようなバンド構造となり、純酸化亜鉛に比べてバンドギャップが拡張された層を持ったエピタキシャルウェハーとなる。オプトエレクトロニクス素子を製造する上では、こうしたバンドギャップ幅を制御されたウェハーの供給が求められており、今回の開発はそうしたニーズに応えるものである。また、得られたウェハーは1立方センチメートルあたりの電子濃度が $10^{15} \sim 10^{18}$ 代の値に制御可能であり、また結晶品質の指標となる室温の電子移動度でも、無添加の結晶では $150 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 、添加物を加えた結晶でもこれに対応した高い値が得られている。これらは、現在手に入れることのできる大面積の酸化亜鉛ウェハーの中でもトップレベルのものとなっており、オプトエレクトロニクス素子を形成するためのエピタキシャルウェハーとして高い性能を持ったものとなっている。

LPE法による結晶成長では大面積化も容易であり、現在、先に写真で示したように、2インチ径の基板の試作が進められている。今後、水熱合成ウェハーの大面積化が進展した場合、3インチクラスの固溶体エピタキシャル基板の提供も可能となる予定である。

なお、今回開発した技術によるエピタキシャル基板はMGCよりサンプル出荷することとなっている。

波及効果と今後の展開

高品質のバンドギャップ制御、導電性制御されたエピタキシャルウェハーが容易に入手出来る環境が整うことで、酸化亜鉛のデバイス開発が加速すると期待される。

特に、紫外線領域での応用を視野においた場合、バンドギャップを拡張した酸化亜鉛・酸化マグネシウム固溶体のエピタキシャルウェハーの需要が拡大すると期待される。また、大面積化が容易なLPE法の採用はデバイス製造も視野においた開発を加速すると考えられ、さらにLPE法の採用によって酸化亜鉛・酸化マグネシウム固溶体の厚膜結晶の成長が容易となる。そのため、NIMSとMGCはこの技術を発展させ、酸化亜鉛・酸化マグネシウム固溶体の厚膜化を推進し、最終的には同固溶体組成の自立単結晶基板の開発を加速する計画である。これにより、可視光に対して完全透明であり、かつ導電性を制御したエピタキシャル基板の供給が可能となると期待される。

問い合わせ先：

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構

広報室 TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構

光材料センター 光電機能グループ

グループリーダー 大橋 直樹

TEL:029-860-4867

E-mail: Ohashi.naoki@nims.go.jp

試作品の提供に関すること：

三菱ガス化学株式会社

研究技術推進グループ

大嶋 豊嗣

TEL:03-3283-5131

E-mail: toyoji-oshima@mgc.co.jp

【用語解説】

1) 酸化亜鉛

ZnOという組成式で示される、亜鉛の酸化物。ウルツ鉱型といわれる結晶構造を持ち、その結晶構造は、青色LEDで知られる窒化ガリウムと同じ構造となっている。その結晶構造を図4に示す。高温にした場合に、熔融状態を経ずに蒸発してしまうことから、単に酸化亜鉛自身を熔融して固化させるという結晶成長が困難である。

近年、酸化亜鉛のpn接合を形成することで発光ダイオードとして機能することが見出されるなど、オプトエレクトロニクス素子の材料として注目される材料となっている。

2) 液相エピタキシー法

気化蒸発しやすい酸化亜鉛の単結晶を成長させる技術として今回採用された方法。低融点の融剤に酸化亜鉛を熔融して、そこから酸化亜鉛を析出させ、結晶成長する方法。低融点の融剤(フラックス)を用いることで、酸化亜鉛成分の蒸発を抑制し、効率よく結晶成長が行える。これまでに、光素子用のガーネット結晶の育成などに応用されてきている。食塩の結晶を食塩水から析出させて得るのと相似の方法。

食塩	→	酸化亜鉛
水	→	低融点フラックス

食塩の例では、高温にならないと融解しない食塩を、低融点の融剤(水)に溶かし込み、融剤(水)を蒸発させることで、食塩が過飽和になった状態がおり、食塩の結晶が食塩水から析出する。また、食塩水は、氷点(0°C)になっても凍らないように、融剤に何かを溶かし込むとその融点下がるという性質がある。

今回の技術では、酸化亜鉛やその他の副原料を融剤に溶かし込むと、図5のようにその系の融点が低下する。その融液の温度を僅かに下げると、融剤に対して、酸化亜鉛や副原料が過飽和になった状態となり、酸化亜鉛や酸化亜鉛固溶体の結晶が融剤から析出して成長することになる。

特に、液相エピタキシー法では、融液の表面に基板と呼ばれる結晶を接触させ、基板の表面近傍で、過飽和状態を作ることにより、結晶が基板上に成長する。今回の技術では、酸化亜鉛や副原料と融剤となる成分の混合物を入れた坩堝を炉に入れて高温にすることで熔融状態とし、この融液の表面に、基板となる酸化亜鉛単結晶を接触させることで、酸化亜鉛単結晶基板の上に、添加物を加えた酸化亜鉛や、酸化マグネシウムとの固溶体となった酸化亜鉛の結晶をエピタキシャル成長させている。そうした、製造装置の簡単な模式図を図6に示す。

なお、エピタキシャル成長とは、基板の上に成長する結晶が、基板となっている結晶の原子配列の規則性を継承して成長することを意味している。

3) 固溶体

添加物を加えても、結晶構造、すなわち、原子の配列の周期性を維持したままの結晶。例えば、発光ダイオードの発光波長を制御する際には、この固溶体技術が利用される。青色ダイオードで言うならば、紫外線で発光する窒化ガリウムと赤外線発光する窒化インジウムとからなる固溶体である、窒化インジウムガリウムとすることで、窒化ガリウムの発光波長を長波長化して青色発光を実現している。

固溶体は、他の表現として、「混晶」という言葉が用いられる。

酸化亜鉛と酸化マグネシウムの固溶体では、図3に示したように、酸化マグネシウムを添加することで、そのバンドギャップが拡張し、発光波長が短波長化するため、紫外線発光材料を得る上では、この固溶体化が重要となる。

4) 窒化ガリウム

ウルツ鉱型と呼ばれる結晶構造をもつ半導体。窒化インジウムとの固溶体を形成することで、そのバンドギャップを青色の光のエネルギーに対応させることが可能であり、現在、市販されている青色のダイオードの材料となっている。

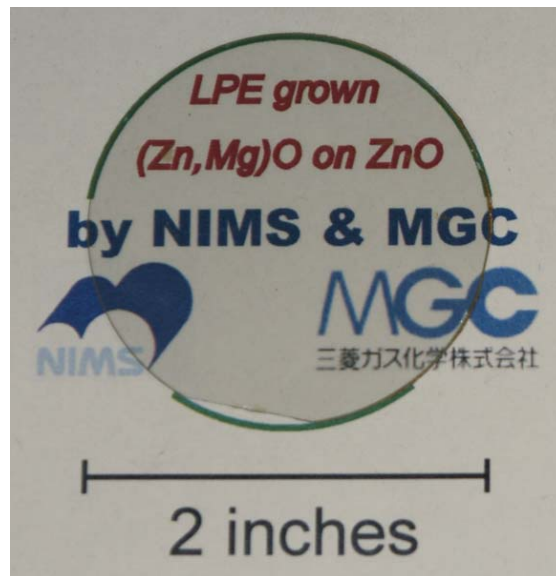


図1 研磨済エピタキシャルウェハー(2インチ)の写真.

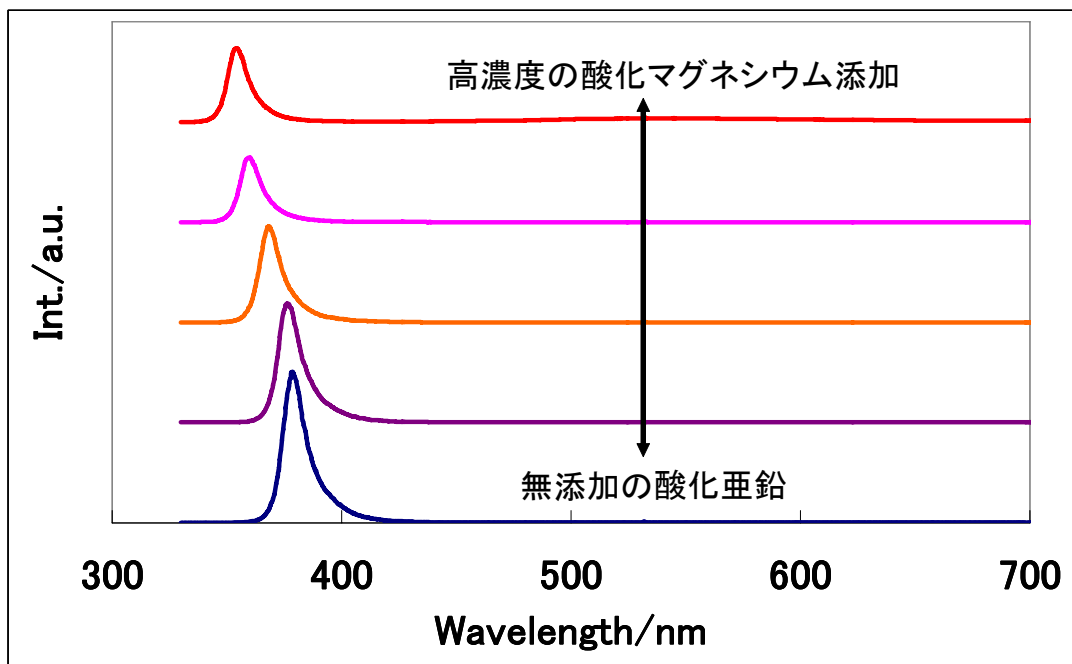


図2 エピタキシャルウェハーのフォトルミネッセンス発光スペクトル.

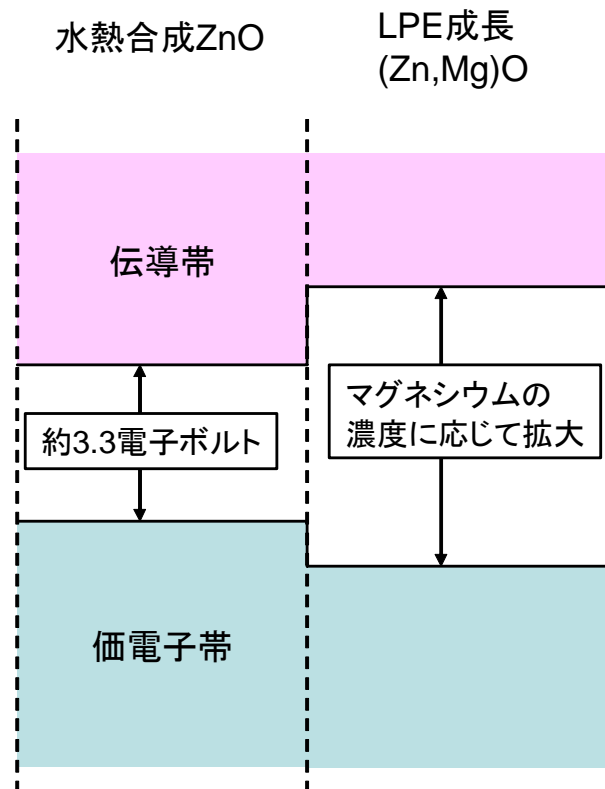


図3 得られたウェハーのバンド構造.

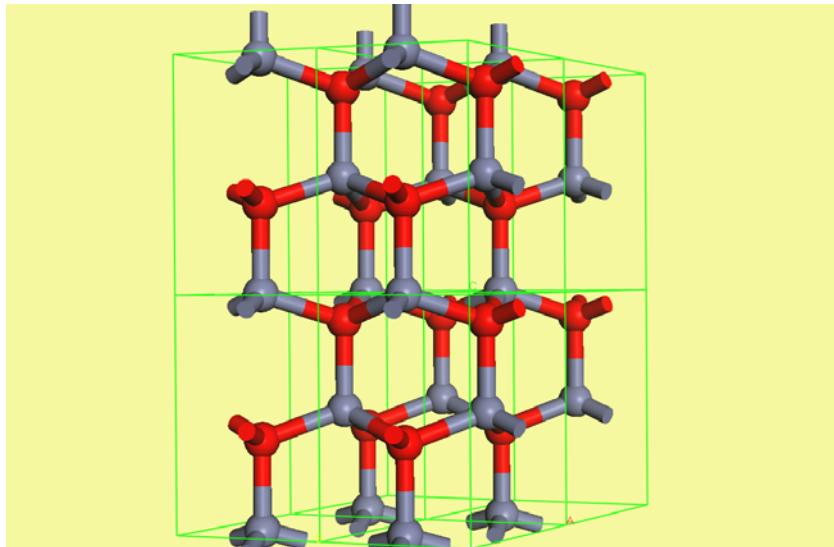


図4 ウルツ鉱型結晶構造. 赤い球が酸素原子、灰色の球が亜鉛原子を示す。

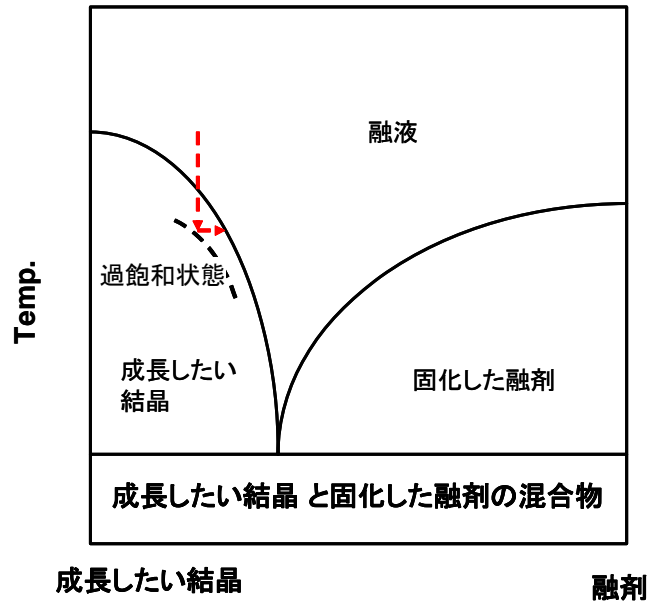


図5 融剤を使った結晶成長を表す模式的な状態図.

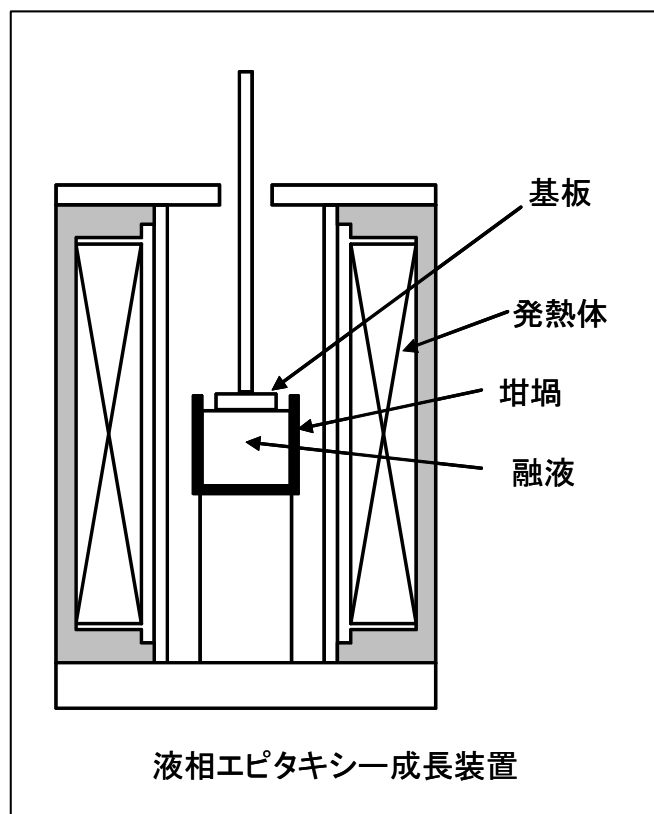


図6 液相エピタキシー装置の概略.