

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年10月8日(08.10.2009)

PCT

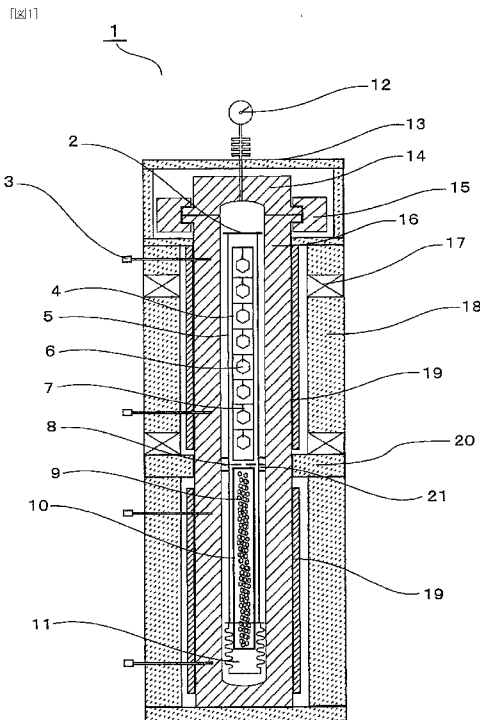
(10) 国際公開番号
WO 2009/122974 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/16 (2006.01) C30B 7/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/055870
- (22) 国際出願日: 2009年3月24日(24.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-097825 2008年4月4日(04.04.2008) JP
特願 2008-199126 2008年8月1日(01.08.2008) JP
特願 2009-069280 2009年3月23日(23.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社福田結晶技術研究所(FUKUDA CRYSTAL LABORATORY) [JP/JP]; 〒9893204 宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目6番地の3 Miyagi (JP). 東京電波株式会社(Tokyo Denpa Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1430024 東京都大田区中央5丁目6番11号 Tokyo (JP). 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝4丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三川 豊(MIKAWA, Yutaka) [JP/JP]; 〒3001295 茨城県牛久市東端穴町1000 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 福富 敬次(FUKUTOMI, Keiji) [JP/JP]; 〒9893204 宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目6番地の3 株式会社福田結晶技術研究所内 Miyagi (JP). 鈴木 崇雄(SUZUKI, Takao) [JP/JP]; 〒1430024 東京都大田区中央5丁目6番11号 東京電波株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 浩久(ITO, Hirohisa) [JP/JP]; 〒3001295 茨城県牛久市東端穴町1000 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

[続葉有]

(54) Title: ZINC OXIDE SINGLE CRYSTAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 酸化亜鉛単結晶およびその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a simple method for producing a zinc oxide single crystal having sufficiently low lithium concentration and high crystallinity. Specifically, a zinc oxide crystal is grown by using a solution having a lithium concentration of not more than 1 ppm (based on weight) by hydrothermal synthesis, while suppressing variations of crystal growth temperature within 5°C or at a temperature within the range of 300-370°C.

(57) 要約: リチウム濃度が十分に低く、高い結晶度を持った酸化亜鉛単結晶を簡便な方法で製造すること。結晶成長温度の変動幅を5°C以内に抑えるか、あるいは、300~370°Cの範囲内の温度にて、リチウム濃度が1ppm(重量基準)以下の溶液を用いて水熱合成法によって酸化亜鉛結晶を成長させる。

WO 2009/122974 A1



RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

酸化亜鉛単結晶およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイスに利用できる高品質な酸化亜鉛単結晶およびその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、リチウム濃度が低い酸化亜鉛単結晶とその特徴的な製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化亜鉛単結晶は、六方晶系のウルツ鉱型化合物の結晶構造を持ち、直接遷移で禁制帯幅(Eg:3.37eV)が大きい半導体である。また、励起子結合エネルギー(ZnO:60meV)が他の半導体材料(GaN:21meV、ZnSe:20meV)に比べ非常に大きいため、高効率な発光デバイス材料として期待されている。酸化亜鉛を使用した発光素子の実現には、酸化亜鉛をp型に調製する必要があるが、酸化亜鉛は酸素欠損あるいは格子間位置亜鉛などの欠陥を生成し易く、n型になり易くp型になりにくい性質がある。

[0003] 現在、数多くの機関で酸化亜鉛のp型化が研究され、これが実現すれば、フォトエレクトロニクス界及びエネルギー界に革命が起これと期待されている。また酸化亜鉛は、青色発光ダイオード(LED)として数年前から実用化されている窒化ガリウムと同じ結晶構造で格子定数も近い(格子ミスマッチ:約2%)うえ、将来、低価格で製造できる可能性があることから、現在、主に使用されているサファイアや炭化珪素に代わる窒化ガリウムの成膜用基板としても関心を集めている。

[0004] その他、酸化亜鉛単結晶は、表面弾性波(SAW)、ガスセンサー、圧電素子、透明導電体、バリスターなど多方面に用いられている。

[0005] 酸化亜鉛単結晶の育成方法として、水熱合成法による育成方法が知られている。水熱合成法は、高温高压の原料水溶液中で結晶を育成する方法であり、温度差による過飽和度を利用して種結晶上に結晶を析出させる方法である。大型の圧力容器を用いることにより大量生産に適すことから、水熱合成法は圧電材料として知られる水晶単結晶の育成方法として古くから広く用いられている。しかしながら、高温高压

状態の水に対する水晶原料の溶解度は極めて低いため実用的な成長速度を得ることは困難である。そのため原料の溶解度を増加させ、結晶成長速度を向上させるために鉍化剤を添加する。水晶の育成では鉍化剤としてNaOHまたは Na_2CO_3 が用いられ、いずれの場合も濃度は1mol/l程度である。酸化亜鉛単結晶を育成する場合も、水晶にならって濃度1~2mol/lのNaOH水溶液により育成実験がなされた(非特許文献1参照)。しかしながら、特に種結晶のC面((0001)面)上に結晶成長させると、フローイングやクレバスフローと呼ばれるクレバス状のマクロ欠陥が出現し、評価に耐える単結晶を得るには至っていない。

[0006] このようなC面上の結晶成長時に発生するフローイングを抑えるために、酸化亜鉛の水溶液中にリチウムを添加することが提案されている(非特許文献2参照)。効果的な添加量はLiOHとして0.1~2mol/l程度の濃度であるとされており、0.1mol/l以下であるとフローイング抑制効果が無くなるとされている。また、LiOHの他に、 LiF 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などを用いても同等の効果が得られるとされている(特許文献1参照)。このようなリチウム添加によるC面のフローイングの発生抑制メカニズムについては、詳細な検討結果が報告されている(非特許文献1参照)。

[0007] これらのリチウムを添加する方法で育成された酸化亜鉛単結晶中には、不可避免的にリチウムが含まれる。酸化亜鉛単結晶を圧電材料として用いる場合は、リチウムの取込みは問題視されず、逆にリチウムが取込まれることによりアクセプターとして働き抵抗率を向上させることから積極的にリチウムを添加する研究が行われてきた(非特許文献3)。しかしながら、現在期待されている発光素子用の単結晶基板としての用途では、リチウムはデバイスに悪影響を与えるため徹底的に減らすことが求められている。リチウムを相当量含む酸化亜鉛単結晶基板上にエピタキシャル成長を行なうと、単結晶基板中のリチウムがエピタキシャル膜中へ拡散することにより目的とする特性が得られないからである。リチウムは酸化亜鉛中でドナー、あるいはアクセプターとして働き半導体特性に悪影響を与えることから、できる限り含有量を抑えることが要望されている。

[0008] しかしながら、従来は高い結晶性をもつ酸化亜鉛単結晶はリチウムを添加する方法によらなければ得ることができなかつたため、酸化亜鉛単結晶中には不可避免的に相

当量($1 \times 10^{17} \sim 10^{19}$ atoms/cm³)のリチウムが含有される。そのため、リチウムを減少させるための手段としては育成された酸化亜鉛単結晶から熱処理等によりリチウムを取り除く方法が提案されている。例えば、特許文献2には酸化亜鉛ウェハーを熱処理することによりリチウム濃度を 3×10^{16} atoms/cm³まで低下させる方法が記載されており、特許文献3には育成された結晶を熱処理することによりリチウム濃度を 1×10^{15} atoms/cm³に低下させる方法が記載されている。

[0009] 特許文献1:A.J. Caporaso, E.D. Kolb, R.A. Laudise, US Patent No.3,201,209 (1965)

特許文献2:特開2007-1787号公報

特許文献3:特開2007-204324号公報

非特許文献1:R.A. Laudise and A.A. Ballman, "Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Zinc Sulfide", Journal of Physical Chemistry, vol.64, pp688-691 (1960)

非特許文献2:R.A. Laudise, E.D. Kolb and A.J. Caporaso, "Hydrothermal Growth of Large Single Crystals of Zinc Oxide", Journal of The American Ceramic Society, vol.47, pp9-12 (1964)

非特許文献3:E.D.Kolb and R.A.Laudise, "Properties of Lithium-Doped Hydrothermally Grown Single Crystals of Zinc Oxide", Journal of The American Ceramic Society, vol.48, No.7, pp342-345 (1965)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし、上記特許文献2および特許文献3に記載される熱処理法は、ともに水熱合成法によって育成された結晶中にリチウムが含有されることはその製法上から不可避であるとの前提に基づいて考案された方法である。熱処理等の後工程が増加する程、歩留まりの低下、品質のバラツキの拡大等、コストの上昇要因が増える。さらには熱処理工程において、酸化亜鉛単結晶中に新たな点欠陥などが導入されるなどの不確定要因の増大が懸念される。工業技術的観点あるいは生産に要するエネルギー消費削減の観点からも、こうした後工程を必要としない酸化亜鉛単結晶が望ましい。

[0011] そこで、本発明者らは、リチウム濃度の十分に低い酸化亜鉛単結晶の育成技術が

開発されれば、工程の簡略化、製造歩留まりの向上、品質の安定化、コスト低減をもたらすとともに、酸化亜鉛を用いた半導体素子の飛躍的な性能向上に寄与することとなると考えた。そして本発明者らは、上記の従来技術の課題を解決するために、リチウム濃度が十分に低く、高い結晶度を持った酸化亜鉛単結晶を簡便な方法で製造することを本発明の目的として検討を進めた。

課題を解決するための手段

[0012] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行なった結果、本発明者らは、特定の条件下で酸化亜鉛を結晶成長させることにより、リチウムを添加せずに、フローイング等の欠陥を抑えた高品質の酸化亜鉛単結晶を提供しうることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

[0013] [1] 結晶中のリチウム濃度が 5×10^{14} atoms/cm³以下であることを特徴とする酸化亜鉛単結晶。

[2] (0002)面反射におけるX線ロックアップ測定による半値幅が50秒以下であることを特徴とする[1]に記載の酸化亜鉛単結晶。

[3] 主面がC面、M面、R面、Rp面またはRn面であることを特徴とする[1]または[2]に記載の酸化亜鉛単結晶。

[4] 結晶中の窒素含有量が 1×10^{18} atoms/cm³以下であることを特徴とする[1]～[3]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。

[5] 結晶中のアルミニウム濃度が 2×10^{14} atoms/cm³以下であることを特徴とする[1]～[4]のいずれか一項に記載された酸化亜鉛単結晶。

[6] 長径が15mm以上であることを特徴とする[1]～[5]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。

[7] 室温におけるキャリア濃度が 1×10^{14} ～ 1×10^{18} atoms/cm³であることを特徴とする[1]～[6]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。

[8] 室温におけるモビリティが $100\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 超、 $300\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以下であることを特徴とする[1]～[7]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。

[9] 比抵抗が 1×10^{-3} ～ 1×10^3 ($\Omega\cdot\text{cm}$)であることを特徴とする[1]～[8]のい

れか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。

[10] 3価の金属元素を一種類または二種類以上含有し、その含有量が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20}$ atoms/cm³であることを特徴とする[1]～[9]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。

[11] 水熱合成法により製造されたことを特徴とする[1]～[10]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。

[0014] [12] リチウム濃度が1ppm(重量基準)以下の溶液を用いて、300～370°Cの範囲内の温度で水熱合成法によって酸化亜鉛結晶を成長させることを特徴とする酸化亜鉛単結晶の製造方法。

[13] 水熱合成法によって酸化亜鉛結晶を成長させる際に、リチウム濃度が1ppm(重量基準)以下の溶液を使用し、結晶成長温度の変動幅を5°C以内に抑えながら酸化亜鉛結晶を成長させることを特徴とする酸化亜鉛単結晶の製造方法。

[14] 前記溶液がリチウムを含有しないことを特徴とする[12]または[13]に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。

[15] 前記溶液がアンモニウムイオンを含有しないことを特徴とする[12]～[14]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。

[16] リチウム濃度が0.1ppm(重量基準)以下である原料を用いることを特徴とする[12]～[15]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。

[17] 白金と、白金以外の白金族元素を1種類以上含む合金を使用した内壁を有する反応容器内で酸化亜鉛結晶を成長させることを特徴とする[12]～[16]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。

[18] 前記白金以外の白金族元素の含有量が5～30重量%である合金を使用することを特徴とする[17]に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。

[19] 前記白金以外の白金族元素がイリジウムであることを特徴とする[17]または[18]に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。

[20] 原料溶解域に圧力緩衝機構が設置された反応容器内で酸化亜鉛結晶を成長させることを特徴とする[12]～[19]のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。

[21] [12]～[20]のいずれか一項に記載の製造方法により製造される酸化亜鉛単結晶。

発明の効果

[0015] 本発明の酸化亜鉛単結晶はリチウム濃度が十分に低くて、高い結晶度を有している。また、本発明の製造方法によれば、このような酸化亜鉛単結晶を高い歩留まりで安定かつ簡便に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の酸化亜鉛単結晶を製造するための結晶育成装置の一例を示す概略断面図である。

符号の説明

- [0017]
- 1 結晶育成装置
 - 2 内筒蓋
 - 3 熱電対
 - 4 育成枠
 - 5 内筒
 - 6 種結晶
 - 7 ワイヤ
 - 8 バッフル
 - 9 原料
 - 10 原料籠
 - 11 ベローズ
 - 12 圧力計
 - 13 上部保温材
 - 14 オートクレーブ蓋
 - 15 クランプ
 - 16 オートクレーブ本体
 - 17 窓
 - 18 保温材

- 19 ヒーター
- 20 保温材仕切
- 21 外部バッフル

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下において、本発明の酸化亜鉛単結晶およびその製造方法について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0019] (酸化亜鉛単結晶)

本発明の酸化亜鉛単結晶は、結晶中のリチウム濃度が 5×10^{14} atoms/cm³以下であることを特徴とする。本発明における結晶中のリチウム濃度は、二次イオン質量分析により測定することができる。本発明の酸化亜鉛単結晶のリチウム濃度は、 5×10^{14} atoms/cm³以下であり、 1×10^{14} atoms/cm³以下であることが好ましく、 5×10^{13} atoms/cm³以下であることがさらに好ましい。

[0020] また、本発明の酸化亜鉛単結晶は、結晶度が高い。具体的には、(0002)面反射におけるX線ロックンブ測定による半値幅が50秒以下であることが好ましく、30秒以下であることがより好ましく、25秒以下であることがさらに好ましく、20秒以下であることが特に好ましい。リチウム濃度が低くて、結晶度が高い酸化亜鉛単結晶は、従来技術では製造することができなかつたものであり、後述する本発明の製造方法により初めて提供されるに至つたものである。

[0021] また、ここでいう酸化亜鉛単結晶主面とは、育成された酸化亜鉛単結晶のうち最も面積が大きな面をいう。酸化亜鉛単結晶の主面は、酸化亜鉛単結晶を構成するどの面であつても構わないが、好ましくはC面、M面、R面、Rp面またはRn面であり、より好ましくはC面である。

なお、本明細書において、C面とは六方晶での(0001)面と(000-1)面をいう。また、本願においてM面とは、六方晶での(1-100)面およびそれと等価な面をいい、非極性面であり、通常へき開面である。具体的には、(1-100)面、(-1100)面、(

01-10面)、(0-110)面、(10-10)面、(-1010)面があるが、いずれでもよい。本願においてR面とは六方晶での(1-101)面、(1-10-1)面およびそれと等価な面をいい、Rp面とは(1-102)面およびそれと等価な面、Rn面とは(2-20-1)面およびそれと等価な面をいい、本願においてA面とは六方晶での(11-20)面およびそれと等価な面をいう。また、C面、M面、A面の法線方向をそれぞれc軸、m軸、a軸方向という。

[0022] 本発明の酸化亜鉛単結晶は、リチウム以外の不純物濃度も低いことが好ましい。

例えば、本発明の酸化亜鉛単結晶中の窒素含有量は 1×10^{18} atoms/cm³以下であることが好ましく、 5×10^{17} atoms/cm³以下であることがより好ましく、 1×10^{17} atoms/cm³以下であることがさらに好ましい。例えば特開平6-289192号公報に記載されるような、従来のアンモニウムイオンを用いた酸化亜鉛単結晶の製造方法では、このような低濃度の窒素含有量を実現することはできない。

[0023] また、本発明の酸化亜鉛単結晶中のアルミニウム濃度は 2×10^{14} atoms/cm³以下にすることができ、 8×10^{13} atoms/cm³以下であることが好ましく、 5×10^{13} atoms/cm³以下であることがより好ましい。ここでいうアルミニウム濃度は、二次イオン質量分析により測定することができる。さらに、本発明の酸化亜鉛単結晶に含まれるアルミニウム以外の金属濃度も、上記アルミニウム濃度の好ましい範囲と同じ濃度範囲にあることが好ましい。アルミニウム以外の金属として、例えばナトリウム、カリウム、クロム、ニッケル、チタンを挙げることができる。

[0024] 一方において、本発明の酸化亜鉛単結晶は電気伝導率を制御するために3価の金属元素(Al, Ga, In)を一種類または二種類以上含有させ、その含有量が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20}$ atoms/cm³であることも好ましい。このような条件を満たす酸化亜鉛単結晶は電気伝導率が向上しており、導電性基板として使用可能であるという利点がある。3価の金属元素の含有量は、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}$ atoms/cm³であることがより好ましく、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20}$ atoms/cm³であることがさらに好ましい。

上記の金属元素濃度の調整は、例えば原料中への金属酸化物の添加量を調整することにより行うことができる。本発明による酸化亜鉛単結晶は、リチウムをはじめ意図しない不純物含有量が少ないため、従来の酸化亜鉛単結晶と比べて意図的な不純

物の添加(ドーピング)による特性制御を精度良く行なうことができる。

- [0025] 本発明の酸化亜鉛単結晶は、長径が15mm以上であることが好ましく、20mm以上であることがより好ましく、25mm以上であることがさらに好ましい。ここでいう長径とは、酸化亜鉛単結晶の最長径を意味する。本発明によれば、従来にない大きなサイズの優れた結晶度を有する酸化亜鉛単結晶を提供することができる。
- [0026] 本発明の酸化亜鉛単結晶は、室温においてキャリア濃度が $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であることがさらに好ましく、 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ であることが特に好ましい。
- [0027] 本発明の酸化亜鉛単結晶は、室温におけるモビリティが通常 $100 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 超、 $300 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以下であり、 $120 \sim 300 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であることが好ましく、 $150 \sim 300 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であることがより好ましい。モビリティは、ホール測定により測定することができる。なお、ここでいうモビリティは、アンドープ結晶のモビリティである。
- [0028] また、本発明の酸化亜鉛単結晶は、比抵抗が通常 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})$ であり、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})$ であることがより好ましい。ここでいう比抵抗も、アンドープ結晶の比抵抗である。
- [0029] 本発明の酸化亜鉛単結晶は、ドーパントとしてアルミニウム、ガリウム、インジウム、より好ましくはガリウム、インジウムを添加し、低抵抗率化を図ることができる。酸化亜鉛中の添加物濃度は $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20} \text{atoms} / \text{cm}^3$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20} \text{atoms} / \text{cm}^3$ であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{atoms} / \text{cm}^3$ である。
- [0030] 本発明の酸化亜鉛単結晶は、上記のようにリチウム濃度が低くて結晶度が高いために、n型半導体の場合には単結晶の低抵抗化が図れるという利点がある。また、リチウムをはじめとした不純物濃度が十分に低いためにモビリティの向上等の高機能化が図れる。さらに、本発明の高純度な酸化亜鉛単結晶を基板として半導体素子を作製した場合には、リチウムの拡散による半導体素子への悪影響を抑え、素子性能の大幅な向上をもたらすことができる。
- [0031] 上記の特徴を有する本発明の酸化亜鉛単結晶の製造方法は特に制限されない。

上記の特許請求の範囲の条件を満たすものである限り、その製法の如何にかかわらず本発明の酸化亜鉛単結晶に該当する。以下において、本発明の酸化亜鉛単結晶の好ましい製造方法に用いる結晶育成装置、種結晶、結晶成長工程について、図面を参照しながら説明する。

[0032] (結晶育成装置)

本発明の酸化亜鉛単結晶は、水熱合成法により製造することができる。好ましい結晶育成装置について図1を参照しながら説明する。

好ましい水熱合成法では、高強度鋼製圧力容器(以下オートクレーブと呼ぶ)を用いる。オートクレーブは図1に示すように鉛直方向に長い厚肉円筒形を呈し、本体16と蓋14からなる。オートクレーブは加熱炉中に設置される。加熱炉は保温材18とヒーター19からなり上下で温度差を十分に取れるように中間部分に仕切20が設置されている。温度は熱電対3によりモニタリングされ、温度制御装置により制御される。圧力は圧力計12によって計測される。加熱炉の仕切20から上半分は冷却域であるため、保温材18には冷却のための窓17が複数設置され、この窓17の開閉度合いによって温度を精密に制御することが可能である。

[0033] オートクレーブ本体内部には耐腐食性材料製の容器(以下「内筒」と呼ぶ)5が設置される。内筒5の材料は、アルカリ水溶液への耐腐食性に優れた材料であれば限定されないが、一般に白金が好ましいとされていた。しかしながら白金は柔らかく容易に変形するため、育成条件を高精度に制御するためには問題もあった。そこで白金の強度を高め、変形を抑制するために白金と白金族元素の合金を選定し内筒5を製作することが好ましい。これまで白金と白金族元素の合金の亜臨界から超臨界アルカリ水溶液中での腐食に関する研究や報告は無かったが、発明者らが鋭意耐食性実験を行なった結果、白金と同等あるいはそれ以上の耐食性が確認され、水熱合成法による結晶成長用の内筒材料として適していることが判明した。白金族元素の含有量は強度、加工の容易性に鑑み5～30重量%程度の範囲が好ましく、さらに好ましくは10～20重量%である。白金族元素としてはルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウムの一種類あるいは二種類以上を挙げることができ、なかでもイリジウムが好ましい。

- [0034] 内筒5の内部圧力と外部圧力の差により内筒5が変形あるいは破損することを防止するためには、容易に変形し圧力差を解消するための圧力緩衝機構(例えばベローズ構造11)を設置することが好ましい。酸化亜鉛単結晶の育成環境では溶解度曲線が正(温度上昇に伴い溶解度が上昇する)であるため、内筒上部が育成域、内筒下部が原料域となる。このため、内筒上部の蓋の部分ベローズ構造とする従来型の装置を用いると、内筒最上部は冷却され易いため、自然核発生による微結晶がベローズ内面に付着してベローズの伸縮を妨げてしまうこととなる。微結晶析出による内外圧差吸収機能の低下は圧力バランスを崩し内筒の変形、破損に繋がり兼ねないため、本発明ではベローズを内筒の底部に設置した装置を用いて結晶を育成することが特に好ましい。内筒の下部は原料域であって結晶が溶解する領域であることから、原料域では微結晶の析出は起こらず、ベローズの機能が損なわれることはない。
- [0035] 内筒5本体は白金イリジウム合金製にすることにより強度を上げ、高い耐久性を付与することが必要であったが、ベローズ11は内筒内外での圧力差を吸収するために容易に変形する必要がある。そのためベローズ11の材質は白金を用いることが好ましい。ベローズ11の材料は内筒5の材料よりも硬度が低く耐食性が十分であれば白金以外でも良く、金、銀、あるいはこれらの合金を用いても構わない。内筒の蓋2は白金あるいは白金イリジウム合金の何れかの材料を使用しても良く、形状は問わない。ベローズ11と内筒5、蓋2と内筒5の固定方法は溶接により固着する方法、あるいはクランプ構造など機械的に固定するなど、固定方法は問わない。また内筒5とベローズ11は一体構造で作製しても構わないし、分割構造としても構わない。
- [0036] 内筒5の外側には外部バッフル21が設置される。外部バッフル21は内筒5外部に充填された溶液の上下において必要な温度差をつける役割を果たす。通常外部バッフル21の材質は金属(炭素鋼、ステンレス合金、ニッケル基合金等)であるため熱伝導性が高く、大きな温度差を取りにくく温度制御の精度を低下させる要因となる。そのため外部バッフル21を2枚以上設置し、外部バッフル21間に水溶液を存在させることにより外部バッフル21の熱伝導を抑制しより正確な温度差の制御を可能にすることができる。
- [0037] 内筒5内には中間部にバッフル8が設置され、バッフル8を挟んで上部が育成域、

下部が原料域となる。バツフル8の材質は白金あるいは白金イリジウム合金の何れでもよい。育成域には酸化亜鉛単結晶から切り出された種結晶6と種結晶6を保持する育成枠4が設置される。原料域には原料9および原料を充填する原料籠10が設置される。育成枠4、原料籠10には結晶および原料の荷重を支えるための強度が必要であるため、内筒5と同様に白金イリジウム合金の使用が好ましい。白金イリジウム合金は内筒5の材質と同様にイリジウムの含有量が5～30重量%程度が好ましい。

[0038] (種結晶)

本発明の酸化亜鉛単結晶の好ましい製造方法では、種結晶上に酸化亜鉛単結晶を育成する。

種結晶としては、特にC面である(0001)面に平行に切断された板状の酸化亜鉛単結晶を用いることが好ましい。C面からの傾きは 0.5° 以内であるのが好ましい。厚みは通常 $0.5\sim 2.0\text{mm}$ であり、好ましくは $0.8\sim 1.2\text{mm}$ である。厚みが 0.5mm 以上であれば、昇温時に溶解してしまう危険性が低いため好ましい。また、厚みが 2.0mm 以下であれば種結晶のコストが高くなり過ぎることもなく、生産性という点で有利である。なお、非極性面であるM面、半極性面であるR面、Rp面、Rn面の種結晶を用いてもリチウムを含まない高品質の結晶の育成ができる。

[0039] 種結晶の製造には切断、ラッピング等の機械加工によるため、それに伴い種結晶表面には加工変質層が導入される。これらの機械加工によって種結晶に導入された加工変質層は化学エッチングにより除去されていることが好ましい。エッチングに使用する溶液としては、酸(好ましくは HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4)、アルカリ(好ましくは LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH)、混酸、混合アルカリ溶液を用いることができる。エッチングにより加工変質層が除去されたことは光学顕微鏡による観察によって確認することができる。メカノケミカルによるポリッシュ等により表面が仕上げられている場合は、化学エッチングを省略、あるいは極めて短時間のエッチングで加工変質層を除去することができる。

[0040] 種結晶中の転位密度は育成される結晶中の転位密度を決定する要因となるため、転位密度の低い結晶を育成するためには、転位密度の低い種結晶を使用することが望ましい。転位密度の低い種結晶を使用すれば、育成結晶のC面にフローイング等

のマクロ欠陥が導入されにくくなる。本発明では、前記化学エッチングによりエッチピットを出現させ、光学顕微鏡にてエッチピット密度を計測し、エッチピット密度が 1×10^4 個/cm²以下の種結晶を選別し使用することが好ましい。

[0041] (製造工程)

上記の結晶育成装置を使用して、本発明の高純度の酸化亜鉛単結晶を育成する方法を以下に述べる。

水熱合成法は、亜臨界から超臨界の水溶液中で原料を溶解させ、溶解した原料を再結晶させることにより結晶を成長させる方法である。本発明ではリチウム濃度1ppm(重量基準)以下の水溶液を用いる。好ましくは、リチウムを添加せずにKOHのみの水溶液を用いる。リチウムを不純物として含まないことを主眼とするのでKOHの代わりにNaOHを用いることもできる。従来は水熱合成法ではリチウムを添加しない場合は欠陥のない高品質な酸化亜鉛単結晶の育成は不可能であると認識されていたが、発明者らはリチウムを添加しないで育成した酸化亜鉛単結晶のモルフォロジーの観察から、C面上のフローイング等のマクロ欠陥の発生原因は原料の供給量の不足、部分的な対流の停滞、温度の変動など結晶成長環境内の条件の変化、揺らぎにあることを見出した。リチウムを添加すれば、c軸に垂直な方向すなわちa軸、m軸方向への成長を促進することができるためフローイング発生を抑制できるが、発明者らは育成条件の最適化によりリチウム添加を行わずにフローイング発生要因を抑制することが可能であることを見出した。

[0042] 種結晶に直径0.3~0.5mmの穴を開け、その穴に白金ワイヤーを通し、種結晶を育成枠に固定する。溶液の対流を妨げないために、種結晶の最も広い面が鉛直方向とほぼ平行になるように固定することが好ましい。ここでいうほぼ平行とは、 $180^\circ \pm 30^\circ$ 以内であることをいう。このような固定方法を採用することにより、対流をスムーズにすることができるだけでなく、微結晶の種結晶上への堆積、固着を効果的に減少させることもできる。微結晶は重力により沈降および堆積する傾向があるためである。

[0043] 原料には、直径1~10 μ mの酸化亜鉛粉末を加圧プレス機によって成形し、1000~1400°Cの酸素雰囲気あるいは大気雰囲気で焼結した酸化亜鉛焼結体を用いる。

原料の純度は99.999%以上のものを用いることが好ましい。原料中のリチウム濃度は0.1ppm(重量基準)以下であることが好ましく、より好ましくは0.05ppm以下である。原料の大きさは、使用するオートクレーブの寸法により最適値は異なるが、長径で5mm~50mmが好ましい。大きさの異なる原料を混ぜ合わせると原料籠への充填量が大きくなるため、多くの原料を充填する場合に効果的である。

- [0044] 内筒内に設置するバッフルは開口率を5~15%とし、中央部に一つあるいは軸対称に複数個の穴が開いているものが好ましい。バッフル外周部と内筒内壁との間には隙間が空いていることが好ましい。バッフル開口率とはバッフルに開けた穴の面積とバッフル外周部と内筒内壁の隙間の面積の合計を内筒内断面積で割ったものである。バッフルの枚数は1枚でも十分に効果があるが、2枚以上のバッフルを用いることにより、さらに容易に温度差をつけることが可能である。
- [0045] 内筒内には、例えば3~6mol/lのKOH溶液を80~95%充填することが好ましい。KOH溶液に含まれるリチウムの濃度は1ppm(重量基準)以下であり、さらに好ましくは0.1ppm以下である。
- [0046] 内筒外には内筒内と圧力のバランスを取るため、さらに熱伝導のために溶液を75~85%充填する。溶液の種類はオートクレーブを腐食させないことを考慮し、純水が適している。オートクレーブの材質によっては希薄アルカリ溶液を用いることによりさらに腐食を抑制することができる。希薄アルカリ溶液は0.005~0.1mol/lのNaOHを用いることができる。NaOHの他にKOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 などのアルカリを使用することもできる。
- [0047] オートクレーブは蓋をされ密閉された後、外部ヒーターにより加熱される。室温から運転条件温度まで30~72時間で到達するように昇温する。昇温時には溶液が未飽和であるため原料、種結晶ともに溶解する。昇温過程は種結晶表面に育成前のエッチングで除去しきれなかった残存加工変質層を完全に除去するために必要なプロセスである。昇温速度により溶解の制御が可能である。オートクレーブの寸法、種結晶の枚数によって異なるが、前記30~72時間で昇温を行うことにより最適な結果を得ることができる。
- [0048] 昇温後は制御温度で必要な結晶寸法を得るに必要な育成期間の後、水の沸点以

下まで冷却され結晶が取出される。制御点温度の平均温度で80°C以下であれば安全に開けることができる。育成期間全般にわたって育成環境の変動を抑えるため、温度差の変動幅を設定値を含む5°C以内(望ましくは設定値±2.5°C以内)に制御することが特に好ましい。好ましくは3°C以内(望ましくは設定値±1.5°C以内)であり、さらに好ましくは1°C以内(望ましくは設定値±0.5°C以内)である。また、保温材として400°Cでの熱伝導率が0.1W/m・K以下の材料を使用することにより、外部環境温度変動の影響を抑制し、前記精度での温度制御が可能となる。育成域と原料域の平均温度は好ましくは300~370°C、より好ましくは310~360°C、さらに好ましくは315~350°Cである。

[0049] 以上のように種結晶のエッチング、昇温時の残存加工変質層除去、育成期間中の温度制御により、フローイングなどのマクロ欠陥が無い酸化亜鉛単結晶の育成が達成される。育成した酸化亜鉛単結晶は当業者に公知の方法により結晶育成装置から取り出し、加工することができる。

[0050] 本発明の製造方法によれば、従来技術のように熱処理などの後工程を経ることなくリチウム濃度が低い酸化亜鉛単結晶を得ることができる。このため、作業工程の短縮、簡略化により大幅なコストの削減効果がある。また、熱処理に起因する点欠陥の発生などによる酸化亜鉛単結晶の特性の変質や熱処理に起因するクラックの発生による歩留まりの低下を回避することができる。

実施例

[0051] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0052] (実施例1~21)

図1の結晶育成装置を用いて、酸化亜鉛単結晶の製造を行った。種結晶には、厚みが1.0mmでエッチピット密度が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ 個/cm²であるC面を主面とする長径20mmの板状の結晶を用いた。実施例1~21のそれぞれで表1に記載される条件を採用した。表1に記載の溶液中のLiOH濃度は、実施例21のみppm単位(重

量基準)で表示している。

なお、酸化亜鉛の結晶成長中における温度変動を熱電対でモニタリングすることにより測定し、表1に記載した。また、酸化亜鉛の結晶成長中における圧力変動を圧力計でモニタリングすることにより測定し、表1に記載した。

実施例1、3～9、12、15～21では、得られた酸化亜鉛単結晶中にフローイング等のマクロ欠陥はまったく観察されず、極めて高品質であった。また、実施例2と10の群、次いで実施例11、次いで実施例13と14の群の順に好ましいことも確認された。

得られた酸化亜鉛単結晶中のリチウム濃度とアルミニウム濃度を二次イオン質量分析により測定し、結果を表1に記載した。測定装置はCameca製4F型二次イオン質量分析装置を使用した。一次イオン種として O_2^+ イオンを用い、一次イオンエネルギーを8keVとした。なお、この方法のリチウムの検出限界は 5×10^{13} atoms/cm³、アルミニウムの検出限界は 5×10^{13} atoms/cm³である。

実施例6、8で得られた酸化亜鉛単結晶中の窒素濃度を二次イオン質量分析により測定したところ、いずれも検出限界である 2×10^{16} atoms/cm³以下であった。測定装置はCameca製4F型二次イオン質量分析装置を使用した。一次イオン種としてCs⁺イオンを用い、一次イオンエネルギーを14.5keVとした。

得られた酸化亜鉛結晶の(0002)面におけるX線ロックアップ測定により半値幅を求め、結果を表1に記載した。測定装置はリガクATX-Eを使用し、光学系として4結晶Ge(440)モノクロメータを用いた。スリット寸法は1×10mmである。

[0053] (比較例1)

実施例1～21と同じ種結晶と結晶育成装置を用いて、表1の条件下で同様にして酸化亜鉛を結晶成長させた。その結果、得られた酸化亜鉛単結晶のリチウム濃度は 6.5×10^{17} atoms/cm³であり、アルミニウム濃度は 1.0×10^{15} atoms/cm³であった。結晶中にフローイング等のマクロ欠陥は観察されなかった。

得られた酸化亜鉛単結晶を大気下にて、1400°Cで2時間熱処理した。その結果、酸化亜鉛単結晶のリチウム濃度は表1に記載されるように 9×10^{14} /cm³となった。

[0054] [表1]

	結晶成長条件										単結晶の評価		
	溶液中の KOH濃度 (mol/L)	溶液中の LiOH濃度 (mol/L)	平均 温度 (°C)	育成域と 原料域の 温度差 (°C)	温度変動 (°C/day)	圧力 (MPa)	圧力変動 (MPa/day)	成長 時間 (day)	c軸 成長速度 (mm/day)	アニーリング の有無	結晶中の Li濃度 (atoms/cm ³)	結晶中の Al濃度 (atoms/cm ³)	X線 rocking カーブ半値幅 (arcsec)
実施例1	3	0	315	30	±0.5以下	96	±1以下	2	0.39	無	9.3 x 10 ¹³	5 x 10 ¹³ 以下	19
実施例2	3	0	330	30	±0.5以下	117	±1以下	7	0.51	無	5 x 10 ¹³ 以下	5 x 10 ¹³ 以下	20
実施例3	3	0	315	20	±0.5以下	120	±1以下	25.5	0.23	無	5 x 10 ¹³ 以下	5 x 10 ¹³ 以下	18
実施例4	3	0	315	26	±0.5以下	118	±1以下	25.5	0.23	無	5 x 10 ¹³ 以下	5 x 10 ¹³ 以下	18
実施例5	4	0	326.5	13	±0.5以下	96	±1以下	16.8	0.24	無	1.8 x 10 ¹⁴	5 x 10 ¹³ 以下	18
実施例6	3.75	0	326.5	13	±0.5以下	80	±1以下	23.7	0.19	無	5 x 10 ¹³ 以下	5.8 x 10 ¹³	18
実施例7	3.75	0	326.5	13	±0.5以下	58	±1以下	29.9	0.200	無	5 x 10 ¹³ 以下	5.1 x 10 ¹³	18
実施例8	3.85	0	327	14	±0.5以下	77	±1以下	52.7	0.185	無	5 x 10 ¹³ 以下	1.2 x 10 ¹⁴	18
実施例9	3.85	0	341	12	±0.5以下	83	±1以下	14.7	0.249	無	5 x 10 ¹³ 以下	5 x 10 ¹³ 以下	18
実施例10	3.85	0	351	12	±0.5以下	82	±1以下	16.7	0.254	無	5 x 10 ¹³ 以下	7.0 x 10 ¹³	18
実施例11	3.85	0	361	12	±0.5以下	85	±1以下	14.7	0.302	無	5 x 10 ¹³ 以下	5 x 10 ¹³ 以下	18
実施例12	4.25	0	349.5	10	±0.5以下	81	±1以下	16.7	0.25	無	5 x 10 ¹³ 以下	7.3 x 10 ¹³	18
実施例13	3.85	0	371	12	±0.5以下	79	±1以下	25.6	0.24	無	5 x 10 ¹³ 以下	8.4 x 10 ¹³	22
実施例14	3.25	0	349.5	10	±3	80	±1以下	16.6	0.21	無	5 x 10 ¹³ 以下	6.7 x 10 ¹³	20
実施例15	4.5	0	349.5	10	±0.5以下	83	±1以下	16.7	0.241	無	5 x 10 ¹³ 以下	8.0 x 10 ¹³	18
実施例16	4.5	0	348.75	9	±0.5以下	80	±1以下	37.7	0.160	無	5 x 10 ¹³ 以下	5 x 10 ¹³ 以下	18
実施例17	4.5	0	348.75	9	±0.5以下	81	±1以下	16.7	0.242	無	5 x 10 ¹³ 以下	6.3 x 10 ¹³	18
実施例18	4.5	0	348.75	9	±0.5以下	82	±1以下	17.0	0.207	無	5 x 10 ¹³ 以下	7.7 x 10 ¹³	18
実施例19	5.0	0	343.75	9	±0.5以下	74	±1以下	17.0	0.211	無	5 x 10 ¹³ 以下	7.3 x 10 ¹³	18
実施例20	4.75	0	343.75	9	±0.5以下	69	±1以下	31.0	0.183	無	5 x 10 ¹³ 以下	6.4 x 10 ¹³	18
実施例21	3.5	1.0 ppm	330	12	±0.5以下	83	±1以下	28	0.122	無	3.4 x 10 ¹⁴	2.1 x 10 ¹⁴	20
比較例1	3	1	335	50	±0.5以下	80	±1以下	60	0.20	有	9.0 x 10 ¹⁴ (アニーリング後) 6.5 x 10 ¹⁷ (アニーリング前)	1.0 x 10 ¹⁵ (アニーリング前)	18

[0055] (実施例22～26)

実施例1～21と同じ種結晶と結晶育成装置を用いて、表2の条件下で同様にして酸化亜鉛を結晶成長させた。実施例22、24、26は(0001)面[+C面]上に成長した結晶であり、実施例23、25は(000-1)面[-C面]上に成長した結晶である。実施例22～25では同一結晶からそれぞれ2枚のウェハーを切り出し評価した。得られた酸化亜鉛単結晶のキャリア濃度、モビリティ、比抵抗をHall測定(van der Pauw法)により求めた。測定装置は東陽テクニカ製ResiTest 8300を使用した。得られた酸化亜鉛単結晶中にフローイング等のマクロ欠陥はまったく観察されず、極めて高品質であった。

[0056] [表2]

	結晶成長条件											単結晶の評価				
	溶液中の KOH濃度 (mol/L)	溶液中の LiOH濃度 (mol/L)	平均 温度 (°C)	育成域と 原料域の 温度差 (°C)	温度変動 (°C/day)	圧力 (MPa)	圧力変動 (MPa/day)	成長 時間 (day)	c軸 成長速度 (mm/day)	フェーリング の有無	成長領域	結晶中の Li濃度 (atoms/cm ³)	キャリア濃度 (atoms/cm ³)	モビリティ (cm ² /V·sec)	比抵抗 (Ω·cm)	X線ロッキング カーブ半値幅 (arcsec)
実施例22	3.5	0	332.5	15	±0.5以下	104	±1以下	16.9	0.260	無	+C	5 × 10 ¹³ 以下	3.25 × 10 ¹⁵ 4.93 × 10 ¹⁵	136 103	14.2 12.3	18
実施例23	3.5	0	332.5	15	±0.5以下	104	±1以下	16.9	0.260	無	-C	7.2 × 10 ¹³	2.11 × 10 ¹⁷ 4.94 × 10 ¹⁶	180 200	0.16 0.63	18
実施例24	4	0	332.5	15	±0.5以下	102	±1以下	15.8	0.306	無	+C	5 × 10 ¹³ 以下	1.81 × 10 ¹⁵ 2.77 × 10 ¹⁵	157 133	22.0 17.0	18
実施例25	4	0	332.5	15	±0.5以下	102	±1以下	15.8	0.306	無	-C	7.7 × 10 ¹³	3.45 × 10 ¹⁷ 8.50 × 10 ¹⁶	159 197	0.11 0.37	18
実施例26	4	0	326.5	13	±0.5以下	96	±1以下	16.8	0.24	無	+C	1.8 × 10 ¹⁴	1.29 × 10 ¹⁵	202	23.9	18

[0057] (実施例27～30)

実施例1～21と同じ種結晶と結晶育成装置を用いて、原料中に酸化ガリウム(Ga_2O_3)を添加し、表3の条件下で同様にして酸化亜鉛を結晶成長させた。表3に示すGa濃度は原料中のGa元素としての濃度(重量基準)である。実施例27、29は(0001)面[+C面]上に成長した結晶。実施例28、30は(000-1)面[-C面]上に成長した結晶である。得られた酸化亜鉛単結晶のガリウム濃度を二次イオン質量分析により測定した。測定装置はCameca製4F型二次イオン質量分析装置を使用した。一次イオン種として O_2^+ イオンを用い、一次イオンエネルギーを8keVとした。なお、この方法のガリウムの検出限界は 5×10^{14} atoms/cm³である。また、得られた酸化亜鉛単結晶の比抵抗を非接触式抵抗率測定装置(Leighton Electronics Inc.製, Model 1510 A)を用いて渦電流方式により測定した。得られた酸化亜鉛単結晶中にフローイング等のマクロ欠陥はまったく観察されず、極めて高品質であった。

[0058] [表3]

	結晶成長条件											単結晶の評価				
	溶液中の KOH濃度 (mol/L)	溶液中の LiOH濃度 (mol/L)	原料中の Ga濃度 (ppm)	平均 温度 (°C)	育成域と 原料域の 温度差 (°C)	温度変動 (°C/day)	圧力 (MPa)	圧力変動 (MPa/day)	成長 時間 (day)	c軸 成長速度 (mm/day)	アニリング の有無	成長領域	結晶中の Li濃度 (atoms/cm ³)	結晶中の Ga濃度 (atoms/cm ³)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	X線 rocking カーブ半値幅 (arcsec)
実施例27	3.85	0	10	327	14	± 0.5 以下	77	± 1 以下	52.7	0.185	無	+C	5×10^{13} 以下	1.9×10^{16}	2.72	18
実施例28	3.85	0	10	327	14	± 0.5 以下	77	± 1 以下	52.7	0.185	無	-C	7.7×10^{13}	1.8×10^{18}	0.05	18
実施例29	5	0	30	343.75	9	± 0.5 以下	75	± 1 以下	17.7	0.185	無	+C	5×10^{13} 以下	7.0×10^{16}	0.63	20
実施例30	5	0	30	343.75	9	± 0.5 以下	75	± 1 以下	17.7	0.185	無	-C	4.0×10^{14}	3.2×10^{18}	0.04	20

[0059] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2008年4月4日出願の日本特許出願(特願2008-097825号)と、2008年8月1日出願の日本特許出願(特願2008-199126号)と、2009年3月23日出願の日本特許出願(特願2009-069280号)とに基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明の製造方法によれば、リチウム濃度が十分に低くて、高い結晶度を持つ酸化亜鉛単結晶を、高い歩留まりで安定かつ簡便に製造することができる。また、本発明の製造方法は大量生産にも向いているため工業上の利用可能性が高い。さらに、本発明の酸化亜鉛単結晶は応用範囲が広く、例えばエピタキシャル成長用基板として用いられれば、基板からエピタキシャル膜中へのリチウムの拡散を生じることがないため、リチウム汚染がないエピタキシャル膜を製造することが可能になる。また、LEDを始めとする発光素子や太陽電池などの半導体デバイスに応用される。よって、本発明は産業上の利用可能性が極めて高い。

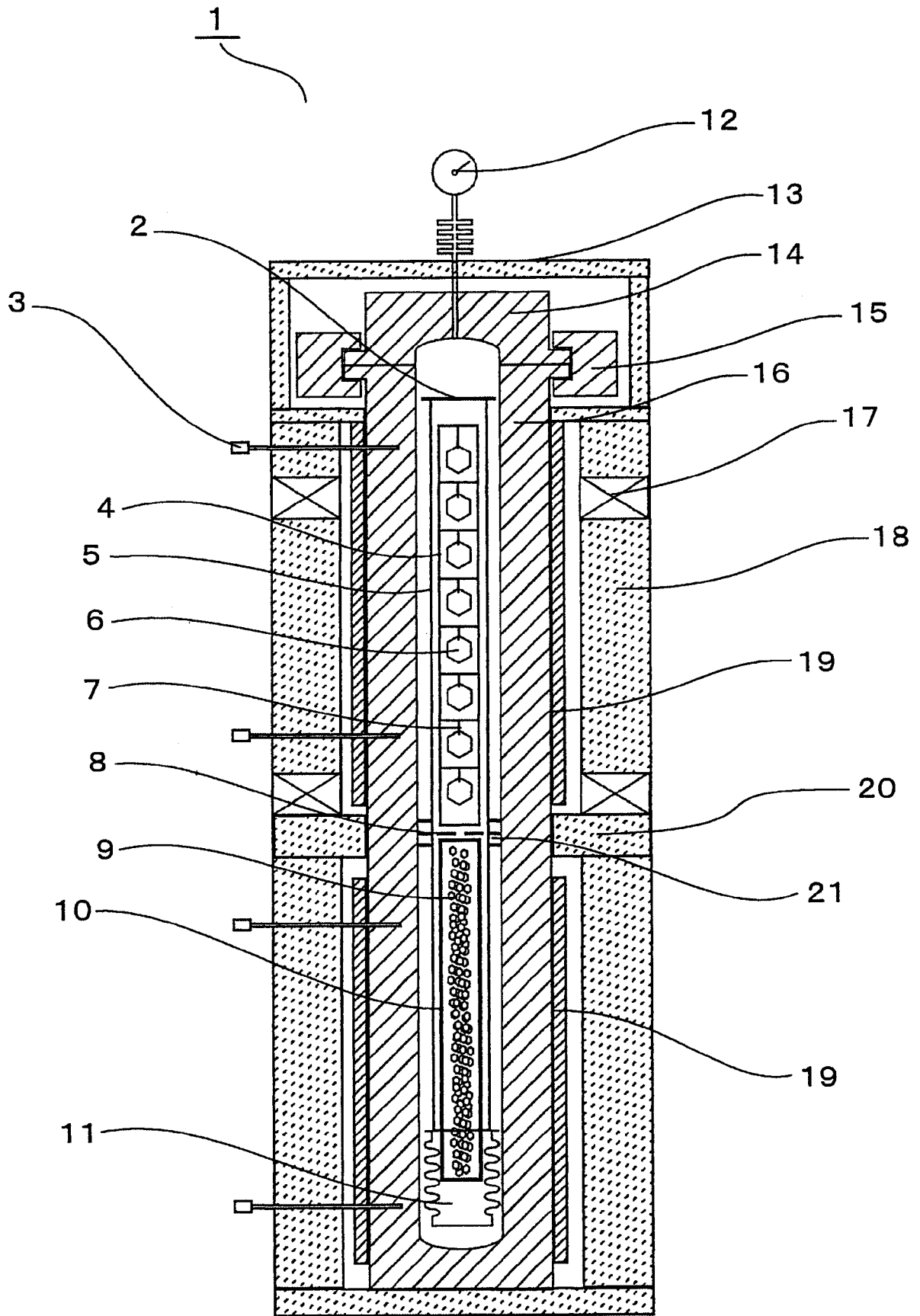
請求の範囲

- [1] 結晶中のリチウム濃度が 5×10^{14} atoms/cm³以下であることを特徴とする酸化亜鉛単結晶。
- [2] (0002)面反射におけるX線ロックングカーブ測定による半値幅が50秒以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛単結晶。
- [3] 主面がC面、M面、R面、Rp面またはRn面であることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化亜鉛単結晶。
- [4] 結晶中の窒素含有量が 1×10^{18} atoms/cm³以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。
- [5] 結晶中のアルミニウム濃度が 2×10^{14} atoms/cm³以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載された酸化亜鉛単結晶。
- [6] 長径が15mm以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。
- [7] 室温におけるキャリア濃度が $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{18}$ atoms/cm³であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。
- [8] 室温におけるモビリティが $100 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 超、 $300 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。
- [9] 比抵抗が $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})$ であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。
- [10] 3価の金属元素を一種類または二種類以上含有し、その含有量が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20}$ atoms/cm³であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。
- [11] 水熱合成法により製造されたことを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶。
- [12] リチウム濃度が1ppm(重量基準)以下の溶液を用いて、300～370°Cの範囲内の温度で水熱合成法によって酸化亜鉛結晶を成長させることを特徴とする酸化亜鉛単結晶の製造方法。
- [13] 水熱合成法によって酸化亜鉛結晶を成長させる際に、リチウム濃度が1ppm(重量

基準)以下の溶液を使用し、結晶成長温度の変動幅を5°C以内に抑えながら酸化亜鉛結晶を成長させることを特徴とする酸化亜鉛単結晶の製造方法。

- [14] 前記溶液がリチウムを含有しないことを特徴とする請求項12または13に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。
- [15] 前記溶液がアンモニウムイオンを含有しないことを特徴とする請求項12～14のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。
- [16] リチウム濃度が0.1ppm(重量基準)以下である原料を用いることを特徴とする請求項12～15のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。
- [17] 白金と、白金以外の白金族元素を1種類以上含む合金を使用した内壁を有する反応容器内で酸化亜鉛結晶を成長させることを特徴とする請求項12～16のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。
- [18] 前記白金以外の白金族元素の含有量が5～30重量%である合金を使用することを特徴とする請求項17に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。
- [19] 前記白金以外の白金族元素がイリジウムであることを特徴とする請求項17または18に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。
- [20] 原料溶解域に圧力緩衝機構が設置された反応容器内で酸化亜鉛結晶を成長させることを特徴とする請求項12～19のいずれか一項に記載の酸化亜鉛単結晶の製造方法。
- [21] 請求項12～20のいずれか一項に記載の製造方法により製造される酸化亜鉛単結晶。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/055870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/16(2006.01) i, C30B7/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C30B29/16, C30B7/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-279192 A (NGK Insulators, Ltd.), 04 October, 1994 (04.10.94), Par. Nos. [0004], [0021] to [0024], [0027], [0028] & US 5393444 A & EP 587407 A3	1-3, 5, 6, 11, 13, 14, 16, 21 17-19
Y	WO 2006/075613 A1 (Solvothermal Crystal Growth Technology Research Alliance), 20 July, 2006 (20.07.06), Par. Nos. [0026], [0027] & US 2009/0013926 A1 & EP 1837420 A1	17-19
X Y	JP 2007-204324 A (Tokyo Denpa Co., Ltd.), 16 August, 2007 (16.08.07), Par. Nos. [0016], [0017], [0056] to [0060], [0073] (Family: none)	1, 6, 11 2-5, 7-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 June, 2009 (15.06.09)	Date of mailing of the international search report 23 June, 2009 (23.06.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/055870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-039131 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 10 February, 2005 (10.02.05), Examples 1, 2 (Family: none)	2-5,7-10
A	JP 2008-063204 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 21 March, 2008 (21.03.08), Full text (Family: none)	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/055870

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the inventions of claims 1-21 is a zinc oxide single crystal having a lithium concentration of not more than 5×10^{14} atoms/cm³.

It is, however, revealed that the common technical feature is not novel since it is disclosed in JP 6-279192 A (NGK Insulators, Ltd.), 4 October, 1994 (04.10.94), paragraphs [0004], [0021]-[0024], [0027], [0028].

Consequently, the common technical feature is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since it makes no contribution over the prior art.

(Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/055870

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

There is therefore no technical feature common to all the inventions of claims 1-21. Since there is no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be seen among those different inventions.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B29/16(2006.01)i, C30B7/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B29/16, C30B7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 6-279192 A (日本碍子株式会社) 1994.10.04, 【0004】、【0021】-【0024】、【0027】、【0028】	1-3,5,6,11,13, 14,16,21
Y	& US 5393444 A & EP 587407 A3	17-19
Y	WO 2006/075613 A1 (ソルボサーマル結晶成長技術研究組合) , 2006.07.20, [0026]、[0027] & US 2009/0013926 A1 & EP 1837420 A1	17-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.06.2009

国際調査報告の発送日

23.06.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鮎沢 輝万

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-204324 A (東京電波株式会社) 2007.08.16, 【0016】、【0017】、【0056】-【0060】、【0073】 (ファミリーなし)	1,6,11 2-5,7-10
Y	JP 2005-039131 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2005.02.10, 実施例1、実施例2 (ファミリーなし)	2-5,7-10
A	JP 2008-063204 A (住友金属鉱山株式会社) 2008.03.21, 全文 (ファミリーなし)	1-21

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1-21に係る発明の共通の事項は、リチウム濃度が 5×10^{14} atoms/cm³以下である酸化亜鉛単結晶である。

しかしながら、上記共通事項は、JP 6-279192 A（日本碍子株式会社）1994.10.04, 【0004】、【0021】-【0024】、【0027】、【0028】に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、上記共通事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別の技術的特徴ではない。

それ故、請求項1-21に係る発明全てに共通の事項はなく、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。