

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5355221号

(P5355221)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 21/205 (2006.01) H O 1 L 21/205
H O 1 L 33/28 (2010.01) H O 1 L 33/00 1 8 2
C 2 3 C 16/40 (2006.01) C 2 3 C 16/40

請求項の数 14 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2009-125495 (P2009-125495)	(73) 特許権者	000002303
(22) 出願日	平成21年5月25日(2009.5.25)		スタンレー電気株式会社
(65) 公開番号	特開2010-272808 (P2010-272808A)		東京都目黒区中目黒2丁目9番13号
(43) 公開日	平成22年12月2日(2010.12.2)	(74) 代理人	110001025
審査請求日	平成24年5月15日(2012.5.15)		特許業務法人レクスト国際特許事務所
		(72) 発明者	堀尾 直史
			東京都目黒区中目黒2丁目9番13号 ス
			タンレー電気株式会社内
		(72) 発明者	牧嶋 政幸
			東京都目黒区中目黒2丁目9番13号 ス
			タンレー電気株式会社内
		審査官	大塚 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛系半導体の成長方法及び半導体発光素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

MOCVD法により酸化亜鉛(ZnO)単結晶の基板上にZnO系結晶層を成長する方法であって、

酸素を含まない有機金属化合物と水蒸気及び炭素数が1～5の低級アルコール類のアルコールのうち少なくとも1つを含む極性酸素材料とを用い、前記基板上に250℃ないし450℃の範囲内の成長温度、1kPaないし30kPaの範囲内の成長圧力、0.4nm/minないし9.0nm/minの範囲内の成長速度で準熱安定状態のZnO系単結晶のバッファ層を成長する低温成長工程と、

前記バッファ層の熱処理を行って前記バッファ層を熱安定状態の単結晶層に遷移させる工程と、

酸素を含まない有機金属化合物と水蒸気及び炭素数が1～5の低級アルコール類のアルコールのうち少なくとも1つを含む極性酸素材料とを用い、前記熱安定状態の単結晶層上に600℃ないし900℃の範囲内の成長温度でZnO系単結晶を成長する高温成長工程と、を有することを特徴とする方法。

【請求項2】

前記高温成長工程の成長温度は、前記ZnO系単結晶の成長上限温度よりも20℃ないし200℃低い温度であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記バッファ層の熱処理の温度は、700℃ないし1000℃の範囲内であることを特

10

20

徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記炭素数が 1 ～ 5 の低級アルコール類のアルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール及びペンタノールであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記基板の前記バッファ層の成長面をエッチングする工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記バッファ層は、5 nm ないし 60 nm の範囲内の層厚を有することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記 ZnO 系単結晶の成長速度は、0.1 nm/min ないし 70 nm/min の範囲内であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記基板は c 面 ZnO 単結晶基板であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記 ZnO 系単結晶は、 $Mg_x Zn_{(1-x)}O$ ($x \leq 0.68$) 層であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記バッファ層は前記基板に含有された不純物を固溶し、かつ前記バッファ層における前記不純物の濃度は前記基板における前記不純物の濃度よりも高いことを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記 ZnO 系単結晶層上に、n 型 ZnO 系半導体層及び p 型 ZnO 系半導体層のうち少なくとも 1 つを含むデバイス層を成長する工程、を有することを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記 n 型 ZnO 系半導体層及び p 型 ZnO 系半導体層のうち少なくとも 1 つは、 $Mg_x Zn_{(1-x)}O$ ($x \leq 0.68$) 層であることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

30

【請求項 13】

前記デバイス層は p 型 ZnO 系半導体層を含むことを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記デバイス層は n 型 ZnO 系単結晶層、発光層及び p 型 ZnO 系単結晶層を含む LED (発光ダイオード) デバイス層であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、酸化亜鉛系半導体の成長方法及び半導体素子の製造方法に関し、特に、MOCVD 法により、ZnO 基板上に酸化亜鉛系半導体層を成長する方法及び酸化亜鉛系半導体発光素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化亜鉛 (ZnO) は、室温で 3.37 eV のバンドギャップエネルギーを有する直接遷移型の半導体で、青ないし紫外領域の光素子用の材料として期待されている。特に、励起子の束縛エネルギーが 60 meV、また屈折率 $n = 2.0$ と半導体発光素子に極めて適した物性を有している。また、発光素子、受光素子に限らず、表面弾性波 (SAW) デバイス

50

、圧電素子等にも広く応用が可能である。さらに、原材料が安価であるとともに、環境や人体に無害であるという特徴を有している。

【0003】

一般に、酸化亜鉛系化合物半導体の結晶成長方法として、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: 有機金属気相堆積) 法や、MBE (Molecular Beam Epitaxy: 分子線エピタキシ) 法、PLD法 (Pulsed Laser Deposition) 法などが利用されている。MBE法は、超高真空下での結晶成長法であり、装置が高価で生産性が低いなどの問題がある。これに対し、MOCVD法は、装置が比較的安価であるとともに、大面積成長や多数枚同時成長が可能で、スループットが高く、量産性やコスト面においても優れているという利点を有している。

10

【0004】

ところで、従来のIII-V族系化合物半導体の単結晶成長技術においては、成長する結晶と同種の単結晶基板上に簡便に単結晶成長が可能であった。ところが、MOCVD法を用い、ZnO単結晶基板上に酸化亜鉛系単結晶 (以下、ZnO系単結晶ともいう。) を直接成長することは困難であった。

【0005】

より具体的には、ZnO単結晶基板上に、MOCVD法を用いて、例えば、500℃程度以上の高温でZnO系結晶層の成長を実施しても、粒状、針状 (ウィスカー)、柱状 (ロッド)、板状 (ディスク)、またはそれらの密集した結晶層になり易い。また、単結晶化しても膜中の結晶軸が僅かにずれた領域が多数存在する結晶層になる。このように、ZnO基板上に高温で優れた平坦性、配向性を有する高品質なZnO系単結晶層を成長できないという問題があった。

20

【0006】

一方、結晶成長に用いられるZnO基板の製造上の問題が指摘されている。例えば、水熱合成法により製造したインゴット (バルク単結晶) に含まれる不純物が、基板表面に存在し、エピタキシャル成長層に欠陥や転位を発生させる、また、基板の切出し (スライス) 工程における加工歪みが基板表面に残り、エピタキシャル成長層に欠陥や転位を発生させるというものである (特許文献1)。

【0007】

このような問題を回避するために、緩衝層 (バッファ層) を用いて結晶成長を行う方法が実施されている (例えば、特許文献1、2)。より詳細には、MOCVD法において、一般的にZnO単結晶を成長するための結晶成長の温度よりも低い成長温度、例えば、500℃未満の低温でZnO単結晶基板上にZnO結晶を成長し、平坦で緻密なアモルファス状、微粒子状の多結晶を形成し、500℃程度以上の高温で熱処理することで結晶性を回復させる、いわゆるバッファ層技術が用いられる。

30

【0008】

また、ZnO系結晶を用いた半導体素子の高性能化、高信頼度化を図るには、結晶欠陥の少ないかつ平坦性と配向性に優れた理想結晶に近い結晶成長方法の開発が極めて重要である。特に、ZnO系結晶を用いた半導体発光素子を製造するには、電子を発光層に効率良く注入するn型ZnO系結晶層、発光効率の高い発光層、正孔を発光層に注入するp型ZnO系結晶層が必要である。これら半導体発光素子の各層を得るには、平坦性と配向性が優れ、欠陥 (Zn欠損、酸素欠損、複合欠陥) や転位 (螺旋転位、刃状転位) の密度が低いZnO系結晶が得られる結晶成長技術の確立が必要である。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第404499号公報

【特許文献2】特開2006-73726号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0010】

本発明は、上記した従来のバッファ層技術においては、バッファ層の上に高温でZnO系結晶の成長を行っても、十分な平坦性、配向性を有する結晶層を成長できないという問題を解決せんとしてなされたものである。すなわち、バッファ層を形成した段階でアモルファス状、多結晶状、また平坦性の悪い単結晶状では、熱処理を行ってもバッファ層の十分な結晶性の回復を行えず、バッファ層上に平坦性及び配向性に優れ、高品質のZnO系結晶を成長できないという知見を得て、かかる特有の問題を解決せんとしてなされたものである。

【0011】

本発明の目的は、ZnO単結晶基板上に平坦性と配向性に優れ、優れたバッファ機能を有するバッファ層を形成し、当該バッファ層上に、平坦性・配向性に優れるとともに、欠陥・転位密度の低い完全性の高い熱安定状態のZnO単結晶を形成する成長方法を提供することにある。また、高性能かつ高信頼性の半導体素子、特に、発光効率及び素子寿命に優れた高性能な半導体発光素子を提供することにある。さらに、製造歩留まりが高く、量産性に優れた半導体発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、MOCVD法により酸化亜鉛（ZnO）単結晶の基板上にZnO系結晶層を成長する方法であって、

酸素を含まない有機金属化合物と水蒸気及び炭素数が1～5の低級アルコール類のアルコールのうち少なくとも1つを含む極性酸素材料とを用い、基板上に250℃ないし450℃の範囲内の成長温度、1kPaないし30kPaの範囲内の成長圧力、0.4nm/minないし9.0nm/minの範囲内の成長速度で準熱安定状態のZnO系単結晶のバッファ層を成長する低温成長工程と、

バッファ層の熱処理を行ってバッファ層を熱安定状態の単結晶層に遷移させる工程と、
酸素を含まない有機金属化合物と水蒸気及び炭素数が1～5の低級アルコール類のアルコールのうち少なくとも1つを含む極性酸素材料とを用い、上記熱安定状態の単結晶層上に600℃ないし900℃の範囲内の成長温度でZnO系単結晶を成長する高温成長工程と、を有することを特徴としている。

【0013】

また、本発明は、上記ZnO系半導体層上に、n型ZnO系半導体層及びp型ZnO系半導体層のうち少なくとも1つを含むデバイス層を成長する工程と、を有することを特徴としている。

【0014】

本発明において、上記高温成長工程の成長温度は、ZnO系単結晶の成長上限温度よりも20℃ないし200℃低い温度であることを1つの特徴としている。

【0015】

また、バッファ層の熱処理の温度は、700℃ないし1000℃の範囲内であることがより好ましい。

【0016】

また、上記低温成長工程の成長圧力は、1kPaないし30kPaの範囲内であることがより好ましい。

【0017】

また、上記バッファ層の成長速度は、0.4nm/minないし9.0nm/minの範囲内であることがより好ましい。

【0018】

また、上記極性酸素材料は、水蒸気及び低級アルコール類のアルコールのうち少なくとも1つを含んでいてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】結晶成長に用いたMOCVD装置の構成を模式的に示す図である。

【図2】実施例1の結晶成長シーケンスを示す図である。

【図3】基板上にバッファ層及びZnO単結晶層を成長した実施例1の成長層の構成を示す断面図である。

【図4】基板上にバッファ層及びZnO単結晶層を成長した実施例2の成長層の構成を示す断面図である。

【図5】比較例の結晶成長シーケンスを示す図である。

【図6】比較例の成長層の構成を示す断面図である。

【図7】実施例1～3及び比較例の各結晶成長層の成長工程、及び評価結果の一覧である。

10

【図8】実施例1のZnO成長層(EMB1)表面のSEM像である。

【図9】実施例1のZnO成長層表面のAFM像である。

【図10】実施例1のZnO成長層のXRD(002)2θ測定結果を示す図である。

【図11】実施例1のXRD(100)ωロッキングカーブを示す図である。

【図12】実施例2のZnO成長層(EMB2)表面のSEM像である。

【図13】実施例2のZnO成長層表面のAFM像である。

【図14】実施例2のZnO成長層のXRD(002)2θ測定結果を示す図である。

【図15】実施例2のZnO成長層のXRD(100)ωロッキングカーブを示す図である。

【図16】比較例のZnO成長層表面のSEM像である。

20

【図17】比較例のZnO成長層のXRD(002)2θ測定結果を示す図である。

【図18】比較例のZnO成長層のXRD(100)ωロッキングカーブを示す図である。

【図19】ZnO基板の表面のAFM像である。

【図20】実施例2の方法により成長したバッファ層表面のAFM像である。

【図21】図20に示すバッファ層のアニール(900℃、10min)後の表面のAFM像である。

【図22】バッファ層(成長温度500℃)上にZnO結晶層を成長した場合の成長層表面(アニール前)のAFM像である。

【図23】バッファ層(成長温度600℃)上にZnO結晶層を成長した場合の成長層表面(アニール前)のAFM像である。

30

【図24】実施例2の成長層の深さ方向のSIMS測定結果である。

【図25】実施例3の成長層の深さ方向のSIMS測定結果である。

【図26】実施例2の成長層のPL測定結果を示す図である。

【図27】ZnO系半導体発光素子(LED)の製造に用いられるデバイス層付き基板の積層構造を示す断面図である。

【図28】半導体発光素子(LED)の上面図及び断面図である。

【図29】ZnO系半導体発光素子を用いたLEDランプの構造を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0022】

以下においては、MOCVD法によりZnO単結晶基板上に単結晶性及び平坦性に優れた酸化亜鉛系結晶(以下、ZnO系結晶又はZn酸化物結晶という。)を成長する方法について図面を参照して詳細に説明する。また、本実施形態に係る実施例の成長方法及び成長層の特徴、構成及び効果を説明するための比較例についても詳述する。また、本発明の成長方法により形成された半導体素子として、半導体発光ダイオード(LED:Light Emitting Diode)を例に説明する。

【実施例1】

【0023】

図1は、結晶成長に用いたMOCVD装置5の構成を模式的に示している。MOCVD

50

装置 5 の装置構成の詳細について以下に説明する。また、結晶成長材料については後に詳述する。

【0024】

[装置構成]

MOCVD 装置 5 は、ガス供給部 5 A、反応容器部 5 B 及び排気部 5 C から構成されている。ガス供給部 5 A は、有機金属化合物材料を気化して供給する部分と、気体材料ガスを供給する部分と、これらのガスを輸送する機能を備えた輸送部とから構成されている。

【0025】

常温で液体（または固体）である有機金属化合物材料は、気化し蒸気として供給する。本実施例においては、亜鉛（Zn）源として DMZn（ジメチル亜鉛）、マグネシウム（Mg）源として Cp2Mg（ビスシクロペンタジエニルマグネシウム）、ガリウム（Ga）源として TEGa（トリエチルガリウム）をそれぞれ用いた。

【0026】

まず、DMZn の供給について説明する。図 1 に示すように、窒素ガスを流量調整装置（マスフローコントローラ）21S にて所定の流量とし、ガス供給弁 21M を通して DMZn 格納容器 21C に送り、DMZn 蒸気を窒素ガス中に飽和させる。そして、DMZn 飽和窒素ガスを取り出し弁 21E、圧力調整装置 21P を通して、成長待機時には第 1 ベント配管（以下、第 1 VENT ライン（VENT1）という。）28V に、成長時には第 1 ラン配管（以下、第 1 RUN ライン（RUN1）という。）28R に供給する。なお、この際、圧力調整装置 21P によって格納容器内圧を一定に調整する。また DMZn 格納容器は恒温槽 21T で一定温度に保たれる。

【0027】

また、その他の有機金属化合物材料 Cp2Mg、TEGa についても同様である。すなわち、これらの材料をそれぞれ格納する格納容器 22C（Cp2Mg）、23C（TEGa）に流量調整装置 22S、23S を経た所定の流量の窒素ガスが送気され、取出し弁 22E、23E 及び圧力調整装置 22P、23P を通して、成長待機時には第 1 VENT ライン（VENT1）28V に、成長時には第 1 RUN ライン（RUN1）28R にこれらのガスが供給される。

【0028】

また、酸素源としての液体材料である H₂O（水蒸気）は格納容器 24C に流量調整装置 24S を経た所定の流量の窒素ガスが送気され、取出し弁 24E、圧力調整装置 24P を通して、成長待機時には第 2 ベント配管（以下、第 2 VENT ライン（VENT2）という。）29V に、成長時には第 2 ラン配管（以下、第 2 RUN ライン（RUN2）という。）29R に供給される。

【0029】

p 型不純物源としては、気体材料である NH₃（アンモニア）ガスを用いた。NH₃ ガスは、流量調整装置 25S により所定の流量が供給される。待機時には第 2 VENT ライン（VENT2）29V、成長時には第 2 RUN ライン（RUN2）29R に供給される。なお、当該ガスは、窒素や Ar（アルゴン）などの不活性ガスで希釈されていても構わない。

【0030】

上記した液体または固体材料の蒸気と気体材料（以下、材料ガスという。）は、第 1 RUN ライン（RUN1）28R、第 2 RUN ライン（RUN2）29R を通して反応容器部 5B のシャワーヘッド 30 に供給される。なお、第 1 RUN ライン（RUN1）28R 及び第 2 RUN ライン（RUN2）29R のそれぞれにも流量調整装置 20C、20B が設けられており、材料ガスはキャリアガス（窒素ガス）によって反応容器（チャンバ）39 の上部に取付けられたシャワーヘッド 30 に送り込まれる。

【0031】

なお、シャワーヘッド 30 は、基板 10 の主面（成長面）に対向する噴出面を有し、当該噴出面内に亘って材料ガスの噴出孔が列及び行方向に多数（例えば、数 10 ～ 100）

10

20

30

40

50

形成されている。また、当該噴出面の有効噴出直径は $\phi 7.5\text{ mm}$ である。

【0032】

当該噴出孔は、第1 RUNライン (RUN1) 28 Rから供給される有機金属化合物材料ガス (II族ガス) が噴出される第1の噴出孔と、第2 RUNライン (RUN2) 29 Rから供給される H_2O (水蒸気) (VI族ガス) が噴出される第2の噴出孔と、からなっている。そして、第1 RUNライン 28 Rからのガスと第2 RUNライン 29 Rからのガスは混合されずにそれぞれ第1の噴出孔及び第2の噴出孔から噴出されるように構成されている。第1の噴出孔及び第2の噴出孔はほぼ同数で互いに数mmの間隔で設けられ、有機金属化合物材料ガス及び H_2O が均一に混合するように、各列及び各行において交互に配置されている。

10

【0033】

反応容器 39内には材料ガスを基板 10に吹付けるシャワーヘッド 30、基板 10、基板 10を保持するサセプタ 19、サセプタ 19を加熱するヒーター 49が設置されている。そして、ヒーター 49によって基板を室温から 1100°C 程度まで加熱できる構造となっている。

【0034】

なお、本実施例における基板温度とは、基板を載置するサセプタ 19の表面の温度を指している。すなわち、MOCVD法の場合、サセプタ 19から基板 10への熱伝達は直接接触、およびサセプタ 19と基板 10間に存在するガスにより行なわれる。本実施例で用いた成長圧力 $1\text{ kPa} \sim 120\text{ kPa}$ (Pa : パスカル)の間では、基板 10の表面温度はサセプタ 19の表面温度より $0^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ 低い程度である。

20

【0035】

また、反応容器 39にはサセプタ 19を回転させる回転機構が設けられている。より詳細には、サセプタ 19はサセプタ支持筒 48に支持され、サセプタ支持筒 48はステージ 41上に回転自在に支持されている。そして、回転モータ 43がサセプタ支持筒 48を回転させることによりサセプタ 19 (すなわち、基板 10) を回転させる。なお、上記したヒーター 49は、サセプタ支持筒 48内に設置されている。

【0036】

排気部 5Cは、容器内圧力調整装置 51と排気ポンプ 52で構成されており、容器内圧力調整装置 51にて反応容器 39内の圧力を 0.01 kPa ないし 120 kPa 程度まで調整できる構造となっている。

30

【0037】

[結晶成長材料]

本実施例においては、有機金属化合物材料 (または有機金属材料) として、構成分子内に酸素を含まない材料を用いた。酸素を含まない有機金属材料は、水蒸気 (酸素材料又は酸素源) との反応性が高く、低成長圧力、あるいは水蒸気と有機金属 (MO) の流量比 ($F_{\text{H}_2\text{O}} / F_{\text{MO}}$ 比) 又はVI/II比が低い領域においてもZnO系結晶の成長を可能とする。

【0038】

下記実施例及び比較例においては、DMZn、Cp2Mg、TEGa (半導体材料用高純度品) を用いたが、II族材料として、DEZn (ジエチル亜鉛)、MeCp2Mg (ビスメチルペンタジエニルマグネシウム)、EtCp2Mg (ビスエチルペンタジエニルマグネシウム) 等を用いることができる。また、III族材料として、TMGa (トリメチルガリウム)、TMAI (トリメチルアルミニウム)、TEAI (トリエチルアルミニウム)、TIBA (トリイソブチルアルミニウム) などを利用することができる。

40

【0039】

酸素材料 (以下、酸素源という。) としては、極性酸素材料 (極性酸素源) が適している。特に、 H_2O (水蒸気) は、分子内に水素原子が結合した側と孤立電子対側で δ^+ 、 δ^- に大きく分極しており、酸化物結晶表面への吸着能力が優れている。

【0040】

50

また、 H_2O 分子は、水素原子結合手と孤立電子対で4面体構造をとり、 sp^3 型混成軌道の閃亜鉛鉱構造（Zincblende/Cubic）、ウルツ鉱構造（Wurtzite/Hexagonal）の酸化物結晶の成長では、優先的に酸素サイトに配向吸着する優れた酸素源である。他の酸素源として、同様に、双極子モーメントが大きくO原子が sp^3 型混成軌道を取る低級アルコール類でも良い。すなわち、具体的には、酸素源として、 H_2O （水蒸気）以外に、低級アルコール類、特に、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールの炭素数が1～5の低級アルコール類が利用できる。

【0041】

p型不純物材料としては、結晶成長過程において閃亜鉛鉱構造、ウルツ鉱構造のO（酸素）サイトに置換し易い化合物が適している。特に、 NH_3 は、上記 H_2O と同様な作用があり適している。具体的には、p型不純物材料として、 NH_3 （アンモニア）、 $(CH_3)_2NNH_2$ （ジメチルヒドラジン）、 $(CH_3)NHNH_2$ （モノメチルヒドラジン）などのヒドラジン類、 PH_3 （フォスフィン）、 R_1PH_2 、 R_2PH 、 R_3P などのアルキル燐化合物、 AsH_3 （アルシン）、 R_1PH_2 、 R_2PH 、 R_3P などのアルキル砒素化合物などを利用できる。

【0042】

キャリアガス（雰囲気ガス）としては、上記した結晶成長材料と反応しない不活性ガスが適している。また、 H_2O （水蒸気）、 NH_3 など結晶成長材料の基板表面への吸着を妨げないガスが良い。具体的には、キャリアガス及び雰囲気ガスとして、 He （ヘリウム）、 Ne （ネオン）、 Ar （アルゴン）、 Kr （クリプトン）、 Xe （キセノン）または N_2 （窒素）などの不活性ガスを利用できる。下記実施例及び比較例においては、残留 O_2 濃度が5ppm未満のJIS1級グレードの N_2 （窒素）ガスをキャリアガスとして用いた。

【0043】

ZnO （酸化亜鉛）基板は、ウルツ鉱（ウルツァイト）構造の結晶で、代表的な基板切り出し面には、 $\{0001\}$ 面であるc面、 $\{11\bar{2}0\}$ 面であるa面、 $\{10\bar{1}0\}$ 面であるm面、 $\{10\bar{1}2\}$ 面であるr面がある。また、c面には、 Zn 極性面（+c面）とO極性面（-c面）がある。

【0044】

以下に説明する実施例及び比較例においては、水熱合成法（hydrothermal method）で製造されたインゴットより切出された ZnO 単結晶基板を用いた。なお、高温熱処理（1000℃以上）等の処理により残留Li濃度を低減した基板を用いた。

【0045】

また、 ZnO 単結晶基板10として、基板主面（結晶成長面）が Zn 極性面（+c面）である基板（以下、c面 ZnO 単結晶基板ともいう。）が好ましい。下記実施例及び比較例においては、結晶成長面が Zn 極性面である基板を用いた。また、基板主面（結晶成長面）がa軸およびm軸の何れかに傾いた基板であることが好ましい。下記実施例及び比較例においては、具体的には、 (0001) 面が $[10\bar{1}0]$ 方向に 0.5° 傾いた、いわゆる 0.5° オフ基板（あるいは、c面がm軸方向に 0.5° 傾いた 0.5° オフ基板）を用いた。

【0046】

[ZnO 単結晶の成長方法]

上記したMOCVD装置を用い、 ZnO 単結晶基板上に ZnO 結晶の成長を行った。なお、本実施例においては、基板表面に存在するリチウム（Li）、カリウム（K）、ナトリウム（Na）を除去するため、成長前に超純水による煮沸洗浄（有機洗浄を含む）を行った。図2に示す結晶成長シーケンスを参照して本実施例の成長方法について以下に詳細に説明する。

【0047】

まず、 ZnO 単結晶基板（以下、 ZnO 基板又は単に基板ともいう。）10を反応容器39内のサセプタ19にセットし、真空に排気後、反応容器圧力を10kPaに調整した

10

20

30

40

50

(時刻 $T = T11$)。また、回転機構により ZnO 基板 10 を 10 rpm の回転数で回転した。

【0048】

次に、第 1 RUN ライン (RUN1) 28 R 及び第 2 RUN ライン (RUN2) 29 R からそれぞれ窒素 (N_2) ガスを 2000cc/min (合計 4000cc/min) の流量でシャワーヘッド 30 に送気し、ZnO 基板 10 に吹付けた。

【0049】

なお、第 1 RUN ライン 28 R 及び第 2 RUN ライン 29 R からシャワーヘッド 30 に供給するガス流量は、常に一定流量に保った。すなわち、成長待機時及び成長時などにおいて有機金属材料ガス及び気体材料を供給する際には、有機金属材料ガス及び気体材料の流量分だけ第 1 RUN ライン 28 R 及び第 2 RUN ライン 29 R に設けた流量調整装置 20 C、20 B の流量を調整し、シャワーヘッド 30 に供給するガス流量を一定に保った。

【0050】

次に、基板温度を室温 (RT) から基板熱処理温度 (800℃) への昇温を開始すると同時に H_2O (水蒸気) の流量を 640 $\mu\text{mol}/\text{min}$ に調整して第 2 RUN ライン 29 R から ZnO 基板 10 に吹付けた ($T = T12$)。基板温度が 800℃ に到達してから 10 分間この状態を保ち、基板の熱処理を行った ($T = T13 \sim T14$)。

【0051】

基板温度を 800℃ から降温し、所定の低成長温度 (本実施例においては、 $Tb = 400^\circ\text{C}$) になってから 1 分間待機した。待機後、DMZn の流量を 1 $\mu\text{mol}/\text{min}$ に調整し、シャワーヘッド 30 から ZnO 基板 10 に吹き付けて低温バッファ層 11 A (以下、第 1 の成長層ともいう。) の成長を開始した ($T = T15$)。図 3 に示すように、15 分間の成長時間 (図 2, BG) によりバッファ層 11 A として層厚が約 25 nm の低温 ZnO 単結晶層 (LT-ZnO) を成長した ($T = T15 \sim T16$)。なお、低温バッファ層 11 A の成長速度は、1.67 nm/min (= 100 nm/hr) であった。

【0052】

次に、バッファ層 11 A の結晶性と平坦性の回復のため、基板を 900℃ まで昇温し、10 分間保持してバッファ層 11 A の熱処理 (アニール) を行った ($T = T17 \sim T18$)。

【0053】

圧力を 10 kPa から 80 kPa に昇圧すると同時に基板を所定の高成長温度 Tg (本実施例においては、 $Tg = 800^\circ\text{C}$) まで降温した ($T = T18 \sim T19$)。圧力が 80 kPa、基板温度が 800℃ になってから 1 分間待機し、DMZn の流量を 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$ に調整し、シャワーヘッド 30 から ZnO 基板 10 に吹き付け結晶成長を開始した ($T = T20$)。60 分間の成長 (図 2, HG、 $T = T20 \sim T21$) により、図 3 に示すように、厚さが約 1 μm の ZnO 単結晶層 12 A (以下、第 2 の成長層ともいう。) をバッファ層 11 A (第 1 の成長層) 上に形成した (成長速度は、1 $\mu\text{m}/\text{hr}$)。

【0054】

なお、ここで、所定の低成長温度 (バッファ層の成長温度) とは、準熱安定状態 (準熱平衡状態) の成長が行われる温度 (低温) を意味し、所定の高成長温度 (バッファ層上への ZnO 結晶の成長温度) とは、熱安定状態 (熱平衡状態) の成長が行われる温度 (高温) を意味する。なお、「熱安定状態 (熱平衡状態)」及び「準熱安定状態 (準熱平衡状態)」の定義については、後に詳述する。

【0055】

成長終了後、圧力を 80 kPa に保ったまま、基板温度が 200℃ に低下するまで水蒸気 (H_2O) を流しながら冷却した ($T = T22 \sim T23$)。その後、圧力をポンプ真空 ($\sim 10^{-1}$ Pa 程度) まで減圧し、同時に H_2O の供給を停止した。基板温度が室温になるまで待ち成長を終了した。なお、冷却中の圧力減圧と H_2O 供給停止は、室温 (RT) まで待ってから切替えても良い。

【0056】

10

20

30

40

50

上記したように、実施例 1 においては、
(1) ZnO 単結晶基板 (エッチング処理なし) を用い、
(2) 基板熱処理 ($T_{\text{anneal}} = 800^{\circ}\text{C}$) を行い、
(3) 水蒸気 (H_2O) と、酸素を含まない有機金属化合物を用い、
(4) 低温成長 ($T_{\text{buff}} = 400^{\circ}\text{C}$) によりバッファ層 (低温成長バッファ層: LT-Buffer) を形成し、かつアニール ($T_{\text{cure}} = 900^{\circ}\text{C}$) によりバッファ層の結晶性回復を行い、
(5) 高温成長 ($T_{\text{g}} = 800^{\circ}\text{C}$) によりバッファ層上に ZnO 結晶 (高温成長 ZnO 層: HT-ZnO) の成長を行った。

【実施例 2】

10

【0057】

本実施例においては、ZnO 単結晶基板のエッチングを行い、付着物を除去した。基板のエッチング処理を行った点を除いて、成長材料、成長シーケンス (図 2) 及び成長条件などの成長方法は実施例 1 の場合と同様である。

【0058】

なお、エッチング液として、EDTA・2Na (エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム) 0.2 mol/L 溶液と EDA (エチレンジアミン) の 99% 溶液を 20:1 の比で混ぜた混合溶液を用いた。このエッチング液 (EDTA・2Na:EDA=20:1) のエッチングレートは 0.7 $\mu\text{m}/\text{h}$ (である。なお、当該エッチング液は、特開 2007-1787 に開示されている。また、エッチング液の混合比は 5:1~30:1 程度で良好にエッチングを行うことができる。

20

【0059】

上記エッチング液に、室温で、10min (分) 間浸し表面層をエッチングした。その後、水洗にてエッチング液を除去し、有機溶剤洗浄 (アセトンまたはアルコール) にて脱した。最後に、有機溶剤を加熱し、蒸気雰囲気中にて乾燥した。なお、温度および時間等のエッチング条件は、基板表面処理、保管状態により異なる。

【0060】

すなわち、本実施例 2 においては、水蒸気 (H_2O) と、酸素を含まない有機金属化合物を用い、基板のエッチング及び熱処理 ($T_{\text{anneal}} = 800^{\circ}\text{C}$) を行った ZnO 単結晶基板 10 上に低成長温度 (LT) でバッファ層 11B (第 1 の成長層) を形成し、当該バッファ層 11B 上に高成長温度 (HT) で ZnO 結晶 12B (第 2 の成長層) の成長を行った。

30

【0061】

より詳細には、図 4 の断面図に示すように、低温成長 ($T_{\text{buff}} = 400^{\circ}\text{C}$) によりバッファ層 11B (層厚は 25 nm) を形成し (成長速度は、1.67 nm/min (= 100 nm/hr))、かつアニール ($T_{\text{cure}} = 900^{\circ}\text{C}$) によりバッファ層 11B の結晶性回復を行った。また、バッファ層 11B 上に高温成長 ($T_{\text{g}} = 800^{\circ}\text{C}$) により ZnO 結晶 12B (層厚は 1 μm 、成長速度は 1 $\mu\text{m}/\text{hr}$) の成長を行った。なお、上記したように、成長条件、熱処理条件等の成長方法は実施例 1 の場合と同一である。

【実施例 3】

【0062】

40

本実施例においては、バッファ層の成長温度を 300 $^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{buff}} = 300^{\circ}\text{C}$) とした以外は、実施例 2 の場合と同様である。すなわち、水蒸気 (H_2O) と、酸素を含まない有機金属化合物を用い、基板のエッチング及び熱処理 ($T_{\text{anneal}} = 800^{\circ}\text{C}$) を行った ZnO 単結晶基板 10 上にバッファ層 11C 及び ZnO 結晶 12C の成長を行った。なお、これらの成長層が形成された基板は実施例 2 と同様な構成を有しており、実施例 2 の構成を示す断面図 (図 4) において括弧内に、本実施例 3 のバッファ層 11C 及び ZnO 結晶 12C の構成を示している。

【0063】

より詳細には、低温成長 ($T_{\text{buff}} = 300^{\circ}\text{C}$) によりバッファ層 11C (層厚は 25 nm) を形成し、かつアニール ($T_{\text{cure}} = 900^{\circ}\text{C}$) によりバッファ層 11C の結晶性

50

回復を行った。そして、バッファ層 11C（第 1 の成長層）上に高温成長（ $T_g = 800^\circ\text{C}$ ）により層厚が $1\ \mu\text{m}$ の ZnO 結晶 12C（第 2 の成長層）の成長を行った。なお、上記したように、成長条件、熱処理条件等の成長方法は実施例 2 の場合と同一である。

【0064】

上記した実施例 1～3 により、平坦性と配向性に優れた ZnO 単結晶層を得た。

【0065】

〔比較例〕

上記した実施例 1～3 により成長した ZnO 系単結晶層の評価のため、比較例として以下の成長方法、成長条件で結晶成長を行った。

【0066】

上記した MOCVD 装置 5 を用い、ZnO 単結晶基板上に ZnO 単結晶の成長を行った。なお、本比較例においては、実施例 1 の場合と同様に、基板のエッチング処理は行わなかった。また、本比較例における結晶成長シーケンスを図 5 に示す。図 5 に示すように、本比較例においては、低温バッファ層を形成せず、高温で ZnO 単結晶を ZnO 単結晶基板 10 上に直接成長した。

【0067】

まず、ZnO 単結晶基板 10 を反応容器 39 内のサセプタ 19 にセットし、真空中に排気後、反応容器圧力を $10\ \text{kPa}$ に調整した（時刻 $T = T_{21}$ ）。また、回転機構により ZnO 基板 10 を $10\ \text{rpm}$ の回転数で回転した。

【0068】

次に、第 1 RUN ライン（RUN1）28R 及び第 2 RUN ライン（RUN2）29R からそれぞれ窒素（ N_2 ）ガスを $2000\ \text{cc}/\text{min}$ （合計 $4000\ \text{cc}/\text{min}$ ）の流量でシャワーヘッド 30 に送気し、ZnO 基板 10 に吹付けた。

【0069】

次に、基板温度を室温（RT）から基板熱処理温度（ 900°C ）への昇温を開始すると同時に H_2O （水蒸気）の流量を $640\ \mu\text{mol}/\text{min}$ に調整して第 2 RUN ライン 29R から ZnO 基板 10 に吹付けた（ $T = T_{22}$ ）。基板温度が 900°C に到達してから 10 分間この状態を保ち、基板の熱処理を行った（ $T = T_{23} \sim T_{24}$ ）。

【0070】

圧力を $10\ \text{kPa}$ から $80\ \text{kPa}$ に昇圧すると同時に基板を所定の高成長温度 T_g （本比較例においては、 $T_g = 800^\circ\text{C}$ ）まで降温した（ $T = T_{24} \sim T_{25}$ ）。圧力が $80\ \text{kPa}$ 、基板温度が 800°C になってから 1 分間待機し、DMZn の流量を $10\ \mu\text{mol}/\text{min}$ に調整し、シャワーヘッド 30 から ZnO 基板 10 に吹き付けて結晶成長を開始した（ $T = T_{26}$ ）。60 分間の成長（図 5，GC、 $T = T_{26} \sim T_{27}$ ）により、図 6 に示すように、厚さが約 $1\ \mu\text{m}$ の ZnO 単結晶層 16 を形成した。

【0071】

成長が終了した後の冷却、真空までの減圧、水蒸気の供給停止等の一連の工程は上記実施例と同様である。

【0072】

〔結晶成長層の詳細な評価結果及び物性〕

以下に、上記した実施例 1～3 及び比較例における結晶成長層の評価結果及び物性等について図を参照して詳細に説明する。なお、図 7 は、上記実施例及び比較例の各結晶成長層の成長条件、評価結果及び物性の一覧を示している。また、図 7 に示すように、以下においては、説明及び理解の容易さのため、実施例 1，2，3 の成長層をそれぞれ EMB1，EMB2，EMB3（バッファ層及び ZnO 成長層からなる成長層の総称）と称し、比較例の結晶成長層を CMP と称して説明する。上記した結晶成長層について、以下の方法により評価・分析を行った。

【0073】

表面モフォロジは、微分偏光顕微鏡、SEM（Scanning Electron Microscope）及び AFM（Atomic Force Microscope）により評価を行った。結晶配向性及び平坦性は、RH

10

20

30

40

50

E E D (reflection high-energy electron diffraction) により評価を行った。また、結晶配向性及び欠陥・転位密度については、X線回折 (X R D : X-Ray Diffractometer) で評価した。結晶中の不純物濃度については、二次イオン質量分析 (S I M S : Secondary Ion Mass Spectrometry) により評価した。

【0074】

なお、X R D 分析において、上記実施例および比較例では c 面 Z n O 単結晶基板 10 上に Z n O 系結晶層を成長したので、X R D の 2 θ 測定および ω (ロッキングカーブ) 測定を行い、c 軸長については (002) 2 θ で、配向性 (チルティング、ツイスティングの程度) については (002) ω 、(100) ω の半値幅 (FWHM : full width at half maximum) で評価した。もっとも、1 μ m 程度以下の薄膜の場合、(002) ω 測定値は基板の X 線回折強度が強く、また成長層の X 線回折強度が弱いため、正確に評価できない。一方で、(100) ω 測定は、c 軸を基準に 89° で入射・回折させることで薄膜 (30 nm 程度) でも感度良く配向性を評価できる。以上より、Z n O 系結晶層の X R D 評価は、(100) ω の FWHM 値を指標とした。

【0075】

なお、本発明に用いた、水熱合成法によって製造された Z n O 単結晶基板の結晶性は良好であり、表面をエッチング処理した基板の (002) ω と (100) ω の半値幅は、それぞれ 27 arcsec、29 arcsec 程度であった。経験的には、それぞれの半値幅が 35 arcsec、35 arcsec 未満ならば、本発明の半導体発光素子用基板として好ましく用いることができる。

【0076】

< 1. 実施例 1 の成長層 : E M B 1 >

実施例 1 は、低温バッファ層 11 A (第 1 の成長層) を形成し、当該バッファ層上に Z n O 単結晶層 12 A (第 2 の成長層) を成長した場合である。すなわち、低温成長によりバッファ層を形成し、アニールによりバッファ層の結晶性の回復を行った。そして、バッファ層上に高温成長により Z n O 単結晶層を成長した (E M B 1、図 3 参照)。

(平坦性及び配向性)

実施例 1 の Z n O 単結晶層 12 A (第 2 の成長層) の表面状態を微分偏向顕微鏡、S E M、A F M により詳細に観察した。図 8 は、成長層表面の S E M 像であり、平坦かつ鏡面の表面モフォロジを有していることが確認された。なお、フォーカス焦点点において S E M 像を得ていることを示すために視野内にピットが入るように S E M 撮像を行った。以下の実施例においても同様である。また、図 9 は、成長層表面の A F M 像を示し、平坦性は、A F M の観察エリア 1 μ m² において表面粗さ R M S (または R q、二乗平均粗さ) = 0.84 nm と優れていた。これらの観察結果から広域領域から微小領域に至るまで (巨視的及び微視的にも) 高い平坦性を有していることが確認された。

【0077】

基板に対する配向性については、図 10 に示すように、X R D の (002) 2 θ 測定において、基板ピーク (Z n O sub(002)) に対して Z n O 単結晶層 12 A (Z n O epi(002)) のピークは高角側に 0.0168° シフトしていることが観察された。また、図 11 に示すように、(100) ω ロッキングカーブの半値全幅 (FWHM) は、180 arcsec と広く、比較例 (後述する) より配向性が劣っている Z n O 層であることがわかった。

【0078】

これらの結果において、特に注目すべきことは、本実施例の Z n O 単結晶層 12 A (第 2 の成長層) が格子定数ずれを有し、配向性が悪いにも関わらず、表面平坦性は優れていることにある。すなわち、本実施例の単結晶バッファ層 11 A は、平坦性の優れた Z n O 系結晶層を当該バッファ層上に形成する上で優れた作用 (機能) があることがわかった。

【0079】

< 2. 実施例 2, 3 の成長層 : E M B 2, E M B 3 >

実施例 2 においては、Z n O 単結晶基板のエッチング処理を行った後、実施例 1 と同様な方法によりバッファ層 (第 1 の成長層) 及び Z n O 単結晶層 (第 2 の成長層) を成長し

た。

【0080】

実施例2のZnO単結晶層12B(EMB2)(第2の成長層)の表面状態を微分偏向顕微鏡、SEM、AFMにより詳細に観察した。図12は、成長層表面のSEM像であり、平坦かつ鏡面の表面モフォロジを有していることが確認された。なお、前述のように、フォーカス焦点点においてSEM像を得ていることを示すために視野内にピットが入るようにSEM撮像を行った。また、図13は、成長層表面のAFM像を示し、平坦性は、AFMの観察エリア $1\mu\text{m}^2$ において表面粗さRMS(またはRq、二乗平均粗さ) $=0.29\text{nm}$ と優れていた。これらの観察結果から広域領域から微小領域に至るまで(巨視的及び微視的にも)高い平坦性を有していることが確認された。

10

【0081】

また、図14に示すように、XRDの(002)2 θ 測定において、基板ピーク(ZnO sub(002))とZnO単結晶層12B(ZnO epi(002))のピークとは一致していた。さらに、図15に示すように、(100) ω ロックンングカーブの半値全幅(FWHM)は、 26arcsec と狭く、配向性に優れ、欠陥・転位(螺旋転位、刃状転位)密度の低いZnO単結晶層であることが確認された。

【0082】

また、実施例3のZnO単結晶層12C(EMB3)(第2の成長層)についても同様な評価を行った(図7)。なお、前述のように、実施例3は、バッファ層の成長温度(300°C)が実施例2の場合(400°C)と異なる。評価の結果、実施例2と同様に、ZnO単結晶層12C(EMB3)は、高い平坦性を有し、配向性に優れ、欠陥・転位密度の低いZnO単結晶層であることが確認された。

20

【0083】

<3. 比較例の成長層: CMP>

比較例の成長層は、低温バッファ層を形成せず、ZnO基板上に高温(800°C)で直接成長したZnO結晶層16(CMP)である。成長したZnO結晶層16の表面は、SEM観察において褶曲状の凹凸を呈した。

【0084】

図16は、成長層表面のSEM像であり、褶曲状の凹凸を呈した。また、図17及び図18は、XRDの(002)2 θ 測定及び(100) ω ロックンングカーブ測定結果を示す。図18に示すように、(100) ω ロックンングカーブのFWHMは 120arcsec と広く、ZnO結晶層16(CMP)は、配向性が悪く欠陥・転位密度の高いZnO結晶層であることが確認された。

30

【0085】

[高品質単結晶層成長の要因]

上記実施例及び比較例において説明したように、実施例1では、平坦性に優れたZnO結晶層をバッファ層上に成長することができ、実施例2では、平坦性及び配向性に優れ、かつ欠陥・転位密度の低いZnO結晶層をバッファ層上に成長することができた。このような高品質のZnO単結晶層の成長が可能になった要因、及び成長条件について詳細に検討した。

40

【0086】

本発明の成長方法における第1の特徴は、単結晶バッファ層として準熱安定状態(後に詳述する)のZnO単結晶の形成が可能な点にある。すなわち、通常は、低温(300°C ~ 500°C 程度)でZnO結晶を成長した場合にはアモルファス状、多結晶状の結晶になる。しかし、本発明においては、 H_2O (水蒸気)と、酸素を含まない有機金属材料を用い、低圧(減圧)、低成長速度条件で成長することによって、バッファ層として優れた機能を有する準熱安定状態のZnO単結晶の成長が可能となった。そして、アニールにより結晶性の回復(熱安定状態への遷移)を行ったバッファ層は、ZnO系単結晶を成長するための下地結晶として優れた特性・物性を有していた。

【0087】

50

また、本発明の成長方法の第2の特徴は、高温成長条件において、バッファ層上に平坦性・配向性に優れ、欠陥・転位密度の低い完全性の高い熱安定状態のZnO単結晶の形成が可能な点にある。

【0088】

ここで、本明細書でいう「熱安定状態」の結晶とは、化学結合状態が安定した結晶を指す。より詳細には、フランク・ファンデアメルベ（Frank-van der Merwe）成長様式で成長し、結晶工学的に“単結晶”の結晶であり、熱力学的には“熱平衡状態”の結晶であると定義することができる。

【0089】

例えば、本実施例1～3による高温（800℃）で成長したZnO結晶（HT-ZnO）の化学結合状態は熱安定状態であり、熱化学的に安定した結合をとっている（基底状態）。そのため、熱処理によって容易に結晶の状態が変移することはない。

10

【0090】

一方、「準熱安定状態」の結晶とは、化学結合状態が不安定な結晶を指す。より詳細には、ストランスキ・クラスタノフ（Stranski-Krastanow）成長様式又はそれに近似した様式で成長し、結晶工学的に“単結晶”であり、熱力学的には“準熱平衡状態”の結晶であると定義することができる。なお、正確には非熱平衡状態であるが、最安定状態でない薄膜単結晶層の状態を、多結晶薄膜の状態と区別するために準熱平衡状態と定義する。一例を挙げれば、低温（例えば、400℃）で成長したZnOバッファ層（LT-ZnO）は準熱平衡状態であり、その化学結合状態は熱化学的に安定な状態（熱安定状態）まで遷移していない。従って、高温（例えば、900℃）での熱処理により結晶の状態は著しく変移し、表面エネルギーが最低となるステップとテラス状になる。すなわち、熱安定状態に変移する。

20

【0091】

なお、付言すれば、「非熱安定状態」の結晶とは、結晶工学的に“アモルファス”や“多結晶”であり、熱力学的には“非熱平衡状態”の結晶であると定義することができる。一例を挙げれば、低温（例えば、400℃）で成長したZnOアモルファスまたは多結晶バッファ層は「非熱平衡状態」である。従って、高温（例えば、900℃）での熱処理により結晶結合状態及び表面状態は著しく変移する。しかし、始発状態がアモルファスまたは多結晶状態なので、完全性の高い単結晶、また表面状態もステップとテラスで構成された状態まで変移できない。すなわち、「熱安定状態」への遷移はできない。

30

【0092】

（1）バッファ層（第1の成長層）としての機能

上記した実施例1～3においては、準熱安定状態のZnO単結晶を形成し、アニールにより熱安定状態に遷移させることによって優れた機能を有するバッファ層が得られた。

【0093】

前述のように、例えば500℃未満の低温でZnO結晶を成長し、平坦で緻密なアモルファス状、微粒子状の多結晶を形成し、高温で熱処理することで結晶性を回復させる、いわゆるバッファ層技術が知られている。しかし、従来のバッファ層技術を用い、バッファ層上に高温でZnO系結晶の成長を行っても、十分な平坦性、配向性を有するZnO系単結晶を成長することは困難であった。

40

【0094】

準熱安定状態の単結晶バッファ層を成長するためには、第1に、基板表面において結晶化材料が十分にマイグレーションできる環境を与えること、そして第2に、結晶成長速度を遅くすることにある。本実施例においては、低圧で成長を行い、表面化学種（H₂O、有機金属材料、及び中間体等）の密度を下げることでマイグレーションを促進する環境とした。後者については、有機金属材料の供給量を低減し、低成長速度としたことで実現した。

【0095】

さらに、このような成長条件では結晶成長が困難になる。そこで、双極子モーメントが

50

大きくZnO単結晶基板への吸着能力が優れたH₂O（水蒸気）を用いること、そして低温でも水蒸気との反応性が高い、酸素を含まない有機金属材料（DMZn）を用いたことで解決を図った。

【0096】

図19、図20、図21は、それぞれZnO基板の表面、実施例2の方法により成長した低温成長ZnO単結晶バッファ層の表面、アニール（900℃、10min）後のバッファ層の表面のAFM像である。ZnO基板の表面には、c面0.5°オフ基板（m軸方向に0.5°）に対応したステップのテラスが見られる。成長後（アニール前）バッファ層の表面（図20）は、100～200nmサイズのドメインを有する層である。また、RHEED像はストリーク状で優れた平坦性と単結晶性を有していた。アニール後のバッファ層は熱安定状態の結晶に遷移し、基板表面（図19）よりも良好なバイレイヤー・ステップ、並びに基板オフ角に相当した幅のテラスが観察された。また、アニールによってRHEED像も線幅の狭いストリーク状に変化したことから平坦性及び単結晶性が向上したことが確認された。

10

【0097】

また、図22及び図23は、バッファ層の成長温度をそれぞれ500℃及び600℃とし、当該バッファ層上にZnO結晶層を成長した場合の成長層表面（アニール前）のAFM像である。なお、バッファ層の成長温度を除いて、実施例2と同様な方法により成長を行った。AFM像に示される表面状態からわかるように、成長温度が500℃以上であると、ZnO結晶（バッファ層）の熱安定化が進行しバッファ層機能が低下する。特に、600℃では熱安定状態のZnO結晶が成長していることがわかる。

20

【0098】

以上説明したように、低温（低成長温度）、低圧（低成長圧力）、低成長速度条件の成長により、優れたバッファ層機能を有する準熱安定状態のZnO単結晶の形成が可能となった。

【0099】

（2）熱安定状態の結晶層の成長

通常、高温（例えば、500℃以上）でZnO系結晶層を成長すると、上記比較例に示したように、柱状、板状、またはドメインを有する凹凸面となる。上記実施例においては、低温成長バッファ層を形成した後、高温成長条件において、平坦性に優れた熱安定状態のZnO単結晶を成長することができた。

30

【0100】

熱安定状態の、平坦性に優れた単結晶を成長するには、第1に結晶成長面の清浄度が高く化学種（水蒸気、有機金属化合物、それらの分解中間体等）のマイグレーションを妨害しない状態の成長開始面が用意されること、第2に、成長に関わる化学種が基板表面で反応すること、第3に、成長に関わる化学種が結晶表面でマイグレーションし、結晶安定サイトに収まって結晶化する過程（2次元結晶成長過程）で成長すること、が必要である。

【0101】

本発明においては、上記第1の要素については、前述の準熱安定状態の単結晶バッファ層によって解決した。また、第2及び第3の要素については、水蒸気と分子内に酸素を含まない有機金属化合物とを結晶成長材料に用いることで解決を図った。

40

【0102】

より具体的には、低温成長により形成した準熱安定状態のバッファ層をアニールによって結晶性の回復を行って平坦性と単結晶性に優れた清浄な表面（成長開始面）が得られる。そして、水蒸気が酸化物結晶表面に吸着し、有機金属化合物は結晶表面に吸着した水蒸気を攻撃・反応する。その過程で化学種がマイグレーションし、結晶安定サイトに収まる。その結果、平坦性と配向性の優れた結晶成長が可能となる。

【0103】

（3）実施例のバッファ層（第1の成長層）及びZnO単結晶層（第2の成長層）

（3.1）実施例1のバッファ層及びZnO単結晶層

50

単結晶バッファ層の優れた機能を示す例として上記した実施例 1 が挙げられる。実施例 1 の ZnO 結晶層（第 2 の成長層）は、図 10 の XRD の (002) 2θ 測定結果に示されるように、a 軸が伸び、c 軸が縮んだ状態の層である。また (100) ω の FWHM は 180 arcsec であり、比較例の FWHM (120 arcsec) より広く、配向性が悪く欠陥・転位密度の比較的高い結晶であるが、平坦性は非常に優れている。

【0104】

Zn 酸化物結晶の成長は、成長開始表面の状態に大きく依存する。すなわち、熱安定状態の平坦性に優れた ZnO 系結晶層を成長するには、清浄で化学種のマイグレーションを妨害しない表面が形成されていることが重要である。換言すれば、実施例 1 の ZnO 単結晶バッファ層は平坦性と単結晶性に優れた清浄な表面（成長開始面）を提供する。

10

【0105】

ところで、実施例 1 の ZnO 層（第 2 の成長層）の格子ズレが生じたのは、単結晶バッファ層と基板表面付着物によって変性結晶が形成されたことによる。例えば、ZnO 基板に含有されていた Li や Si 成分が付着していたとすれば ZnLiO、ZnSiO 等の結晶が生成する。すなわち、単結晶バッファ層は表面に付着している Li や Si 等の不純物を固溶する機能に優れており、平坦性の高い ZnO 系結晶層を成長させる機能を有している。

【0106】

なお、サファイア基板上的 GaN 系結晶のバッファ層が熱処理によって殆どが蒸発し単結晶核を残し、その核にラテラルグロースをする過程をとるのと対照的に、サファイア基板上及び ZnO 基板上的 ZnO バッファ層は熱処理しても全く蒸発しない。従って、ZnO 系結晶の成長に特有な事象として、バッファ層自体が良好な単結晶でなければ、バッファ層上に高温で平坦性の高い ZnO 系単結晶層を成長することはできない。

20

【0107】

(3.2) 実施例 2, 3 のバッファ層（第 1 の成長層）及び ZnO 単結晶層（第 2 の成長層）

実施例 2, 3 のバッファ層上に形成した ZnO 層（第 2 の成長層）は、実施例 1 の場合と異なり、格子ずれも無く、XRD (100) ω の FWHM も 26 arcsec と非常に良好な基板配向性を示した（図 15）。すなわち、基板のエッチングにより基板表面の付着物等が除去され、単結晶バッファ層が結晶変性を受けなかった結果である。従って、ZnO 単結晶基板の表面付着物等はエッチングにより容易に除去することができ、単結晶バッファ層の結晶変性を防止することができる。その結果、平坦性と配向性に優れた ZnO 系結晶層の成長が可能となる。

30

【0108】

図 24 及び図 25 は、それぞれ実施例 2, 3 の成長層の深さ方向の SIMS 測定結果であり、ZnO 基板含有の不純物である Li（リチウム）及び Si（シリコン）の濃度の深さ方向プロファイルを示している。ZnO 基板と ZnO 単結晶層の界面に Li、Si が高濃度に蓄積（パイルアップ）していることがわかる。これに対して、ZnO 成長層の不純物の濃度は、基板と同程度であった。この SIMS の結果より、単結晶バッファ層が基板のエッチング処理にもかかわらず残存した不純物を効果的に固溶していること、そして、Zn 酸化物層の不純物濃度が基板と同程度であることから、ZnO 成長層は基板と同じ結晶品質を有しているといえる。

40

【0109】

また、実施例 2 の成長層の PL (Photo-luminescence) の測定結果を図 26 に示す。エッチング処理により ZnO 成長層の配向性が向上したため、欠陥・転位密度が減少し、その結果、グリーンバンドと呼ばれる酸素欠損に起因するディープレベル発光（波長 475 ~ 575 nm 付近）が抑制されたものと解される。また、PL スペクトルのバンド端発光（380.5 nm）に対するディープレベルの発光強度比（D/P 比：Deep/Peak 比）は 0.02 まで低減した。なお、本実施例の方法で製造した ZnO 層の D/P 比は、0.05 未満と良好な値であった。従って、ディープレベルの無い、又は抑制された高品質の結

50

晶によって、発光層の発光効率を向上することができる。さらに、p型導電型制御、すなわち、p型ZnO系半導体層の形成を容易にする等の効果もある。

【0110】

[結晶成長条件]

1. バッファ層（第1の成長層）の形成条件

1. 1 成長温度

成長温度は、250℃～450℃の間が適切である。好ましくは300℃～400℃が良い。250℃以下では多結晶状になり易く、また、450℃以上になると熱安定状態化が進みバッファ作用が消失するため好ましくない。

1. 2 成長圧力

成長圧力は1kPa～30kPaが良く、5kPa～20kPaであることがより好ましい。圧力が1kPa以下になると著しく成長速度が遅くなり実用的ではない。また、30kPa以上では結晶表面の凹凸が大きくなる（RMS値が大きくなる）。

1. 3 成長速度

成長速度は0.4～9.0nm/minが良い。好適には0.4～4nm/minである。0.4nm/min未満では成長時間が1時間以上となり製造効率が悪化する。また、9.0nm/min以上では表面の凹凸が大きくなり、熱処理工程で平坦化に必要な時間が長くなる、また十分な平坦性が得られない場合がある。

1. 4 VI/II比または F_{H_2O}/F_{DMZn} 比

水蒸気流量と有機金属（DMZn）流量比であるVI/II比は、2程度以上ならば良く、上限は第2RUNラインまたはシャワーヘッド内で水蒸気が凝集を起こさない飽和水蒸気量の70%程度までが良い。実用的には2000程度あれば十分である。

1. 5 成長層厚

成長層厚は5～60nm程度が良く、好ましくは10～40nmが良い、好適には15～30nmである。5nm未満では緩衝層が基板を十分に覆うことができない場合がある。また、60nm以上では、アニール工程で熱安定状態へ移行し難くなる。

1. 5 表面粗さ（RMS）

形成した単結晶バッファ層の表面粗さRMS（二乗平均粗さ）は、 $1\mu m^2$ 領域で2nm以下が良く、好ましくは1nm以下が良い。バッファ層形成の段階において平坦性が良好であれば、アニール後の平坦性も向上するからである。

1. 6 バッファ層の結晶性回復

バッファ層のアニール温度は700℃以上、1000℃以下が良い。好適には800℃～900℃である。低過ぎると十分に結晶性が回復せず、また、高すぎると結晶性が低下する。また、アニール時間は10分程度以下で十分であった。

【0111】

熱処理後の表面粗さRMSは、 $1\mu m^2$ 領域で1nm以下が良い。なお、c面ZnO結晶の最小ステップは、パイレイヤー単位なのでc軸長に等しい0.5207nmになる。

2. ZnO系結晶層（第2の成長層）の形成条件

2. 1 成長温度

成長温度は、成長面が平坦化する600℃以上が良く。上限は H_2O （水蒸気）を用いたときの成長上限温度の900℃である。好ましくは、成長上限温度の-20℃から-200℃の温度範囲が良い。この温度範囲では、成長表面の平坦性が良く、また、成長速度の低下も生じない。

2. 2 成長圧力

ZnO系結晶層を得るには、成長雰囲気圧力20kPa以上が良く、好ましくは40kPa以上が良い。成長雰囲気圧力を低くすると成長速度は低下する、特に、高温成長であり、20kPa以下にすると成長速度は極端に低下する。上限は、装置の高圧密閉性能の限界である120kPa程度まで実施したが、問題なく成長した。

2. 3 成長速度

成長速度は0.1nm/min～70nm/minの範囲が適当である。n型ZnO系結晶層、発

10

20

30

40

50

光層、p型ZnO系結晶層を成長する場合において、各層の機能（QW層、電流拡散層、・・・）、不純物濃度制御、残留キャリア密度制御等の目的にあわせた成長速度を選択すれば良い。

【0112】

例えば、ZnO基板への成長初期は、配向性向上を目的に1nm/min～10nm/minとし、n型Zn酸化物層は50nm/min程度とし、発光層は残留キャリア密度を低く抑える目的で0.1nm/min～1nm/minとするなど選択すればよい。

2. 4 VI/II比または F_{H_2O}/F_{DMZn} 比

水蒸気流量と有機金属（DMZn）流量比であるVI/II比は、2程度以上ならば良い。但し、水蒸気流量の上限は第2RUNライン29Rまたはシャワーヘッド30内で水蒸気が凝集を起こさない飽和水蒸気量の70%程度までが良い。VI/II比は、実用的には200程度あれば十分である。

10

2. 5 結晶組成及び不純物添加

上記したZnO系結晶としては、 $Mg_xZn_{(1-x)}O$ （ $0 \leq x \leq 0.68$ ）結晶を用いることができる。なお、MgZnO結晶を成長するには、Cp2Mg等の有機金属材料を用いればよい。また、n型化するにはドーパントとしてTEGa等の有機金属を用いればよく、p型化するにはNH₃等を用いれば良い。なお、単結晶バッファ層上への成長開始10nm～50nm程度は、成長を安定化させるためにZnO結晶層とすることが好ましい。

20

【0113】

また、ZnO系結晶はMgZnO以外に、ZnOベースの他の化合物結晶であってもよい。例えば、Zn（亜鉛）の一部がカルシウム（Ca）で置き換えられたZnO系化合物結晶であってもよい。あるいは、O（酸素）の一部がセレン（Se）、硫黄（S）やテルル（Te）などで置き換えられたZnO系化合物結晶であってもよい。

【0114】

[半導体素子]

本発明を半導体素子に適用した例として、ZnO系半導体発光素子（LED：発光ダイオード）の製造に用いられるデバイス層付き基板70の積層構造を図27に示す。なお、ここで、デバイス層とは、半導体素子とその機能を果たすために含まれるべき半導体で構成される層を指す。例えば、単純なトランジスタであればn型半導体及びp型半導体のpn接合によって構成される構造層を含む。また、n型半導体層、発光層及びp型半導体層から構成され、注入されたキャリアの再結合によって発光動作をなす半導体構造層を、特に、発光デバイス層という。

30

【0115】

図27に示すように、LEDデバイス層付き基板78は、ZnO単結晶基板70上に形成されたバッファ層71と、バッファ層71上に形成されたデバイス層75からなっている。デバイス層75は、n型ZnO系半導体層72、発光層73、p型ZnO系半導体層74から構成されている。また、n型ZnO系半導体層72は、成長開始時の結晶性を向上するための第1n型ZnO系半導体層72A、電流拡散層である第2n型ZnO系半導体層72B、正孔のバリアとして機能する第3n型ZnO系半導体層72Cから構成されている。同様に、p型ZnO系半導体層74は、電子のバリアとして機能する第1p型ZnO系半導体層74A、電極との接触抵抗を低くする第2p型ZnO系半導体層74Bから構成されている。なお、バッファ層71及びバッファ層71上の結晶層であるZnO系半導体層72Aは、例えば、上記した実施例2と同様な方法により形成されている。

40

【0116】

デバイス層75の半導体積層構造は、上記した実施例の成長方法に基づいて、あるいは適宜改変して形成すればよい。例えば、上記実施例の成長方法の成長シーケンス及び成長条件と同様にして、材料ガス、ドーパントガス等を切り換えて、各半導体層を順次成長することができる。また、各半導体層の組成（バンドギャップ）、層厚、導電型及びドーパ濃度（キャリア濃度）などは、半導体発光素子の所要特性等に応じて適宜改変又は選択す

50

ることができる。例えば、第1 n型ZnO系半導体層72Aの代わりにアンドープのZnO層を採用し、第2 n型ZnO系半導体層72BはGaドープのZnO層であり、第3 n型ZnO系半導体層72CはGaドープの $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層であり、発光層73はZnO層及び $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層からなる量子井戸(QW)発光層であり、第1 p型ZnO系半導体層74Aは窒素(N)ドープの $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層であり、第2 p型ZnO系半導体層74Bは窒素(N)ドープのZnO層であるように形成することができる。

【0117】

なお、例えば、本発明の方法でn型ZnO系半導体層72を形成する場合、n型不純物としてAl(アルミニウム)、Ga(ガリウム)、In(インジウム)の何れか1以上の不純物を添加する。本発明によればZnO系半導体層中の欠陥・転位密度が非常に低いので、他の層に添加不純物が拡散することが無い。そのため、添加した不純物は補償されないのでキャリアの活性化率が高くなる。よって、必要以上に不純物を添加する必要もなく、n型ZnO系半導体層の結晶性を低下させることもない。

10

【0118】

また、特に、量子井戸(QW)活性層の場合では、結晶層(ウェル層、バリア層)の層厚の揺らぎが量子準位エネルギー、量子準位密度等を変化させ、発光波長、内部量子効率等に大きく影響するので、平坦性及び単結晶性に優れたZnO系半導体層を用いる効果はさらに顕著である。

【0119】

上記LEDデバイス層付き基板70にn側電極及びp側電極を形成し、スクライブ及びブレーキングにより個片化することによって半導体発光素子(LED)を形成することができる。

20

【0120】

本発明による半導体層は平坦性に優れているので、半導体プロセスにおいても高い精度が得られるとともに、劈開やブレーキング等における製造歩留まりも高い。

【0121】

また、本発明の適用例として、ZnO系半導体発光素子(LED)88の構造を図28(a)、(b)に示す。図28(a)は、半導体発光素子88の上面図であり、図28(b)は、図28(a)の線A-Aにおける断面図である。

【0122】

ZnO系半導体発光素子88は、ZnO基板80、ZnO基板80上に形成されたバッファ層81、デバイス層82を構成するn型ZnO系半導体層82A、発光層82B、p型ZnO系半導体層82Cとを有している。また、n型ZnO系半導体層82Aにはn側接続電極83としてTi/Auが形成され、p型ZnO系半導体層82C上にはp側透光性電極84としてNi-O/Au、及びp側接続電極85としてNi/Pt/Auが形成されている。なお、ここで、「X/Y」との表記は、XがZnO系半導体層側に形成され、Yがその上に積層された構造を意味する。

30

【0123】

MgZnO系半導体層は、酸化物透光性導電膜と接合性が良好であるため、n側接続電極83にITO等、p側透光性電極84にCuAlO₂等、さらにp側接続電極85にNi₂O等を使用することができる。このような構成にすれば、透明半導体発光素子を形成できる。なお、図中、矢印は投光方向を示している。

40

【0124】

また、本発明の適用例として、ZnO系半導体発光素子を用いたLEDランプ90の構造を図29に示す。ZnO系半導体発光素子93は、例えば、上記したZnO系半導体発光素子80と同様の構成を有している。ZnO系半導体発光素子93は、フレーム91上に銀ペースト92によって固着及び電氣的に接続されている。また、ZnO系半導体発光素子93は、蛍光体層94で封入されている。ZnO系半導体発光素子93の上部電極は、金ワイヤ95で電極端子97に接続されている。これらの構成要素は樹脂モールド96で封止され、LEDランプ90が構成されている。

50

【0125】

ZnO系半導体発光素子93の屈折率は $n_{LED} = 2.0$ であり、樹脂モールド96の樹脂の屈折率は $n_{MOLD} = 1.5$ で、空気 $n_{AIR} = 1.0$ の関係にあり、ZnO系半導体発光素子93及び樹脂モールド96の屈折率差は0.5であり、また、樹脂モールド96及び空気の屈折率差は0.5である。従って、ZnO系半導体発光素子93からの光取出し効率は非常に高く、発光出力の大きい紫外～有色LEDの製造が可能である。

【0126】

上記した実施例においては、ZnO系結晶として、 $Mg_x Zn_{(1-x)} O$ を例に説明したが、ZnOベースの他の化合物結晶であってもよい。例えば、Zn（亜鉛）の一部がカルシウム（Ca）で置き換えられたZnO系化合物結晶であってもよい。あるいは、O（酸素）の一部がセレン（Se）、硫黄（S）やテルル（Te）などで置き換えられたZnO系化合物結晶であってもよい。

【0127】

また、上記した実施例においては、半導体発光素子（LED）を例に説明したが、本発明はこれに限らず、一般の半導体素子、電子デバイスに適用することができる。例えば、表面弾性波デバイス、MOSFET等の電子デバイス、半導体レーザー（LD）、半導体受光素子等の光半導体素子など、広範な素子に適用することができる。

【0128】

以上詳細に説明したように、本発明によれば、ZnO単結晶基板上に、平坦性及び単結晶性に優れた準熱安定状態のZnO単結晶の成長が可能である。また、アニールにより結晶性の回復（熱安定状態への遷移）を行ったバッファ層は、さらに平坦性及び単結晶性に優れ、バッファ層として優れた機能を有する。当該バッファ層により、高温成長条件において、平坦性・配向性に優れるとともに、欠陥・転位密度の低い完全性の高い熱安定状態のZnO単結晶の形成が可能である、など優れた効果を有する。

【0129】

従って、半導体素子等への適用においては、優れた不純物濃度制御及び不純物濃度プロファイル制御、急峻な界面制御が可能となり、高品質の結晶積層構造を形成できるため、優れた特性の半導体素子を提供することができる。さらに、電気的特性及び発光効率に優れたZnO系結晶系半導体発光素子の製造が可能となる。

【0130】

また、ZnO系半導体素子を実現するうえで重要なp型導電性制御の問題を克服することができる。すなわち、欠陥や転位に起因してp型不純物による正電荷のキャリア（正孔）が補償される問題を解決し、良好な導電性のp型結晶を得ることができる。

【0131】

従って、本発明によれば、平坦性及び配向性に優れ、欠陥・転位密度が低い完全性の高いZnO系結晶の成長が可能であり、優れた電気的特性、光学的特性等を有する高性能で、歩留まりの高い半導体発光素子等の半導体素子の製造が可能となる。

【符号の説明】

【0132】

5 MOCVD装置

10, 70, 80 基板

11A, 11B, 11C バッファ層

12A, 12B, 12C ZnO単結晶層

EMB1, 2, 3 実施例1, 2, 3の結晶成長層

CMP 比較例の結晶成長層

71, 81 バッファ層

72 n型ZnO系半導体層

73 発光層

74 p型ZnO系半導体層

75, 82 デバイス層 88 ZnO系半導体発光素子

10

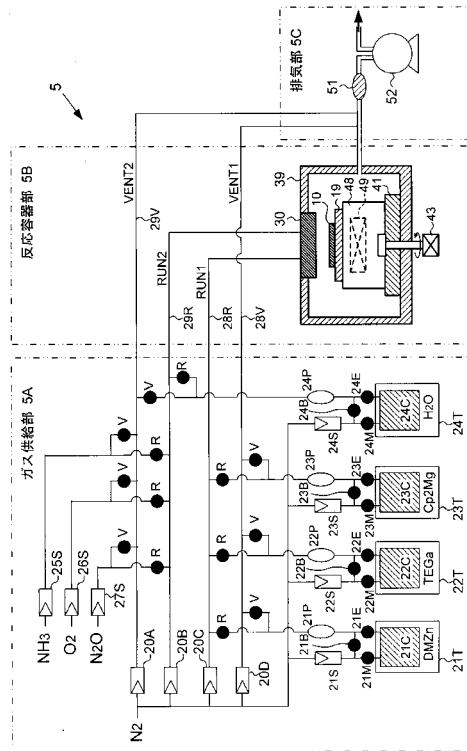
20

30

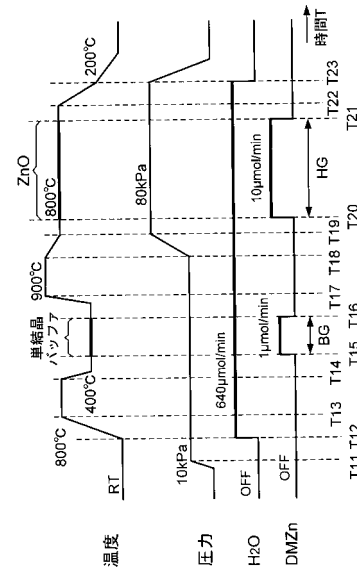
40

50

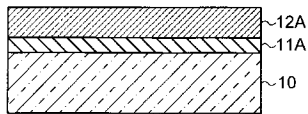
【図 1】



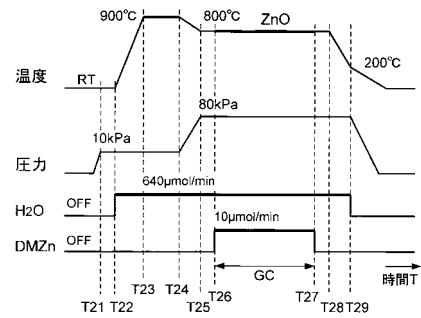
【図 2】



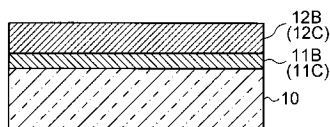
【図 3】



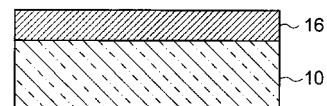
【図 5】



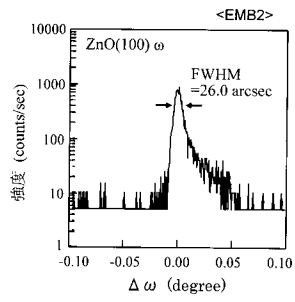
【図 4】



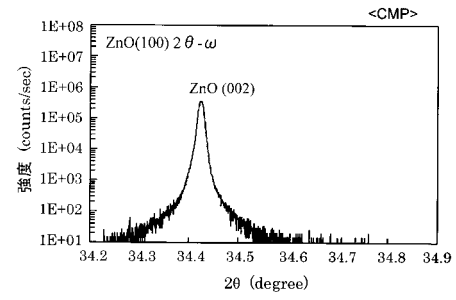
【図 6】



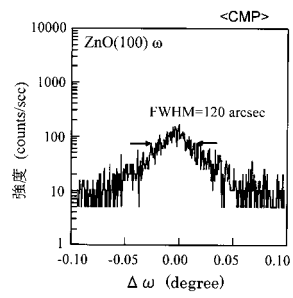
【図 15】



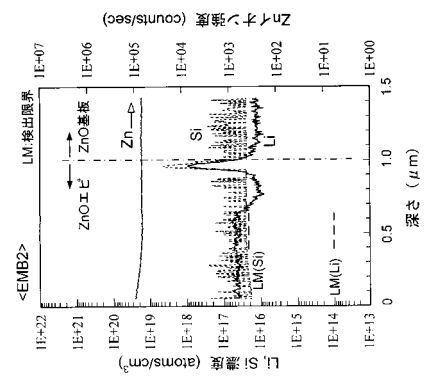
【図 17】



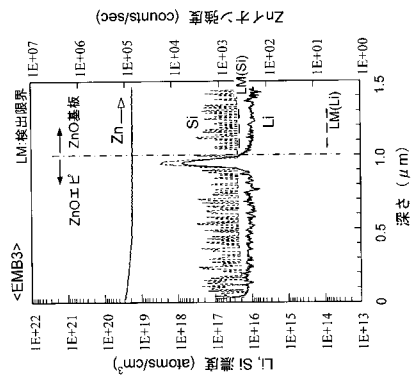
【図 18】



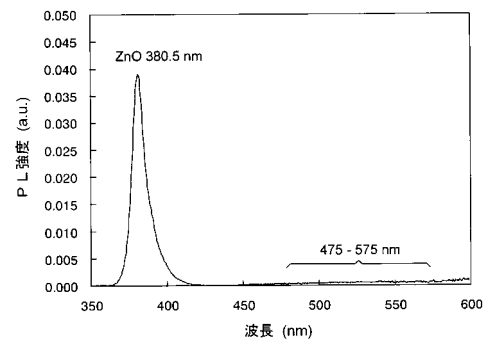
【図 24】



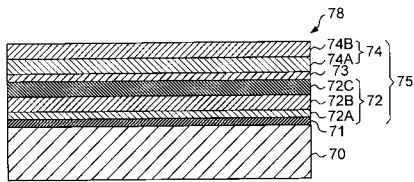
【図 25】



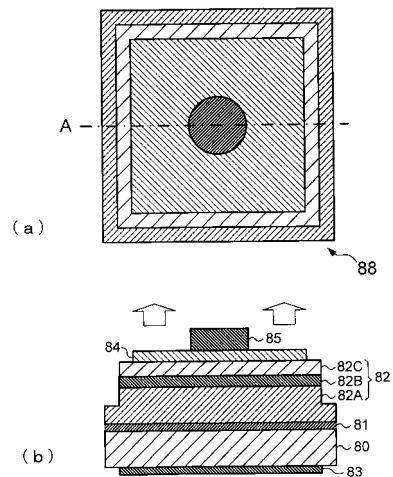
【図 26】



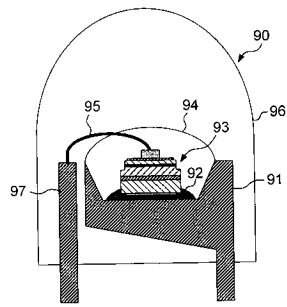
【図 27】



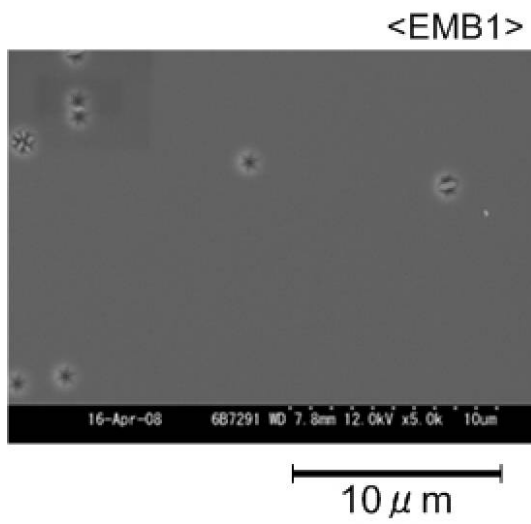
【図 28】



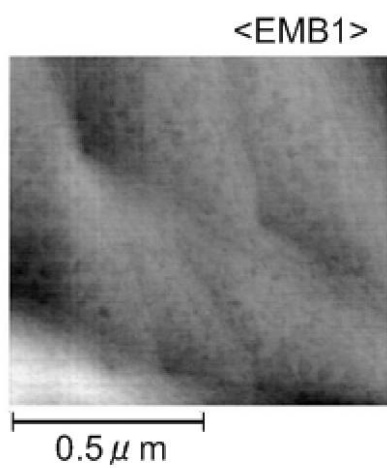
【図 29】



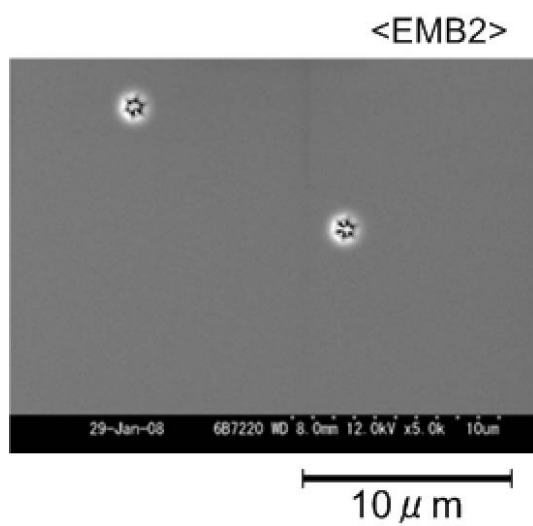
【図 8】



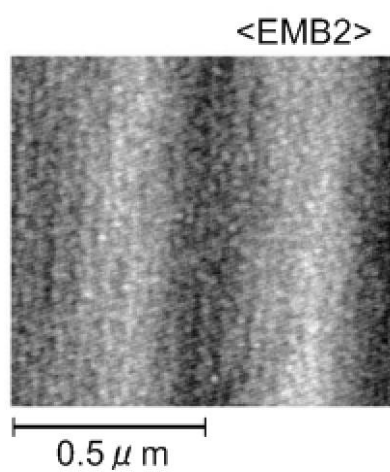
【図 9】



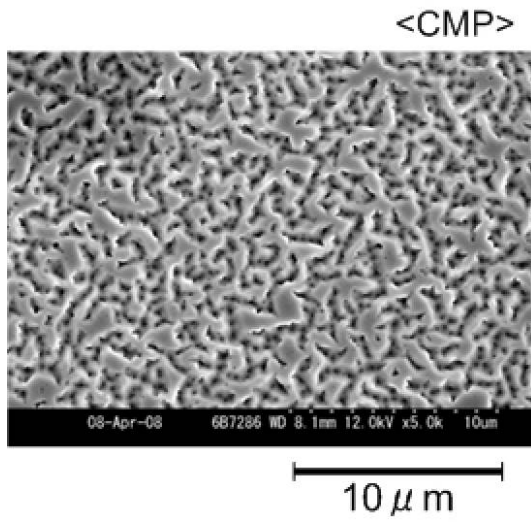
【図 1 2】



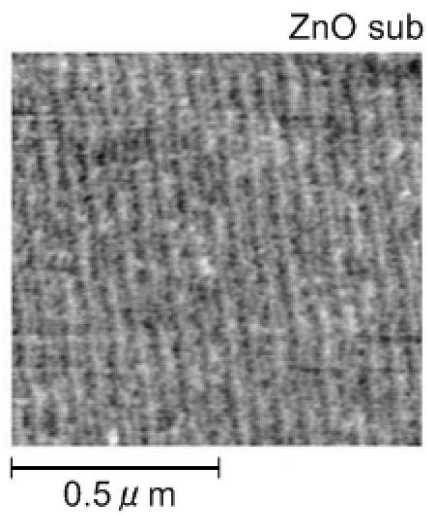
【図 1 3】



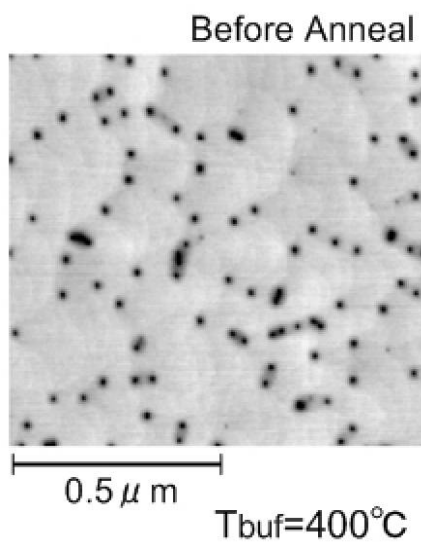
【図 16】



【図 19】

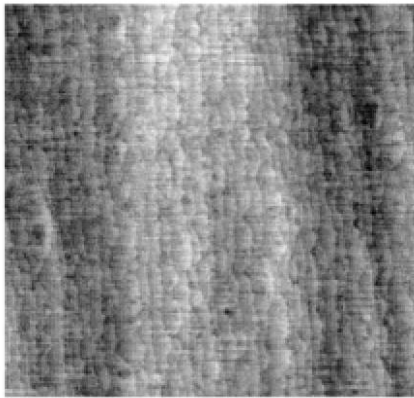


【図 20】



【図 2 1】

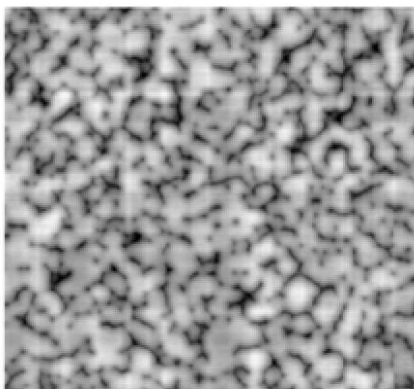
After Anneal



0.5 μm

【図 2 2】

Before Anneal

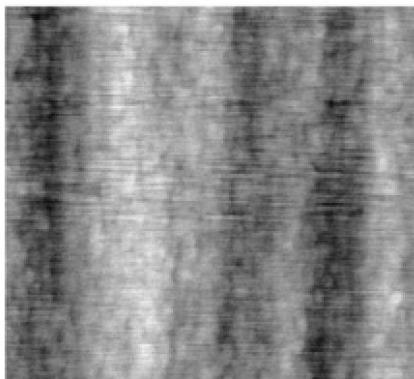


0.5 μm

 $T_{\text{buf}}=500^{\circ}\text{C}$

【図 2 3】

Before Anneal



0.5 μm

 $T_{\text{buf}}=600^{\circ}\text{C}$

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-073726 (JP, A)
特開2005-302940 (JP, A)
特開2004-296821 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/205
C23C 16/40