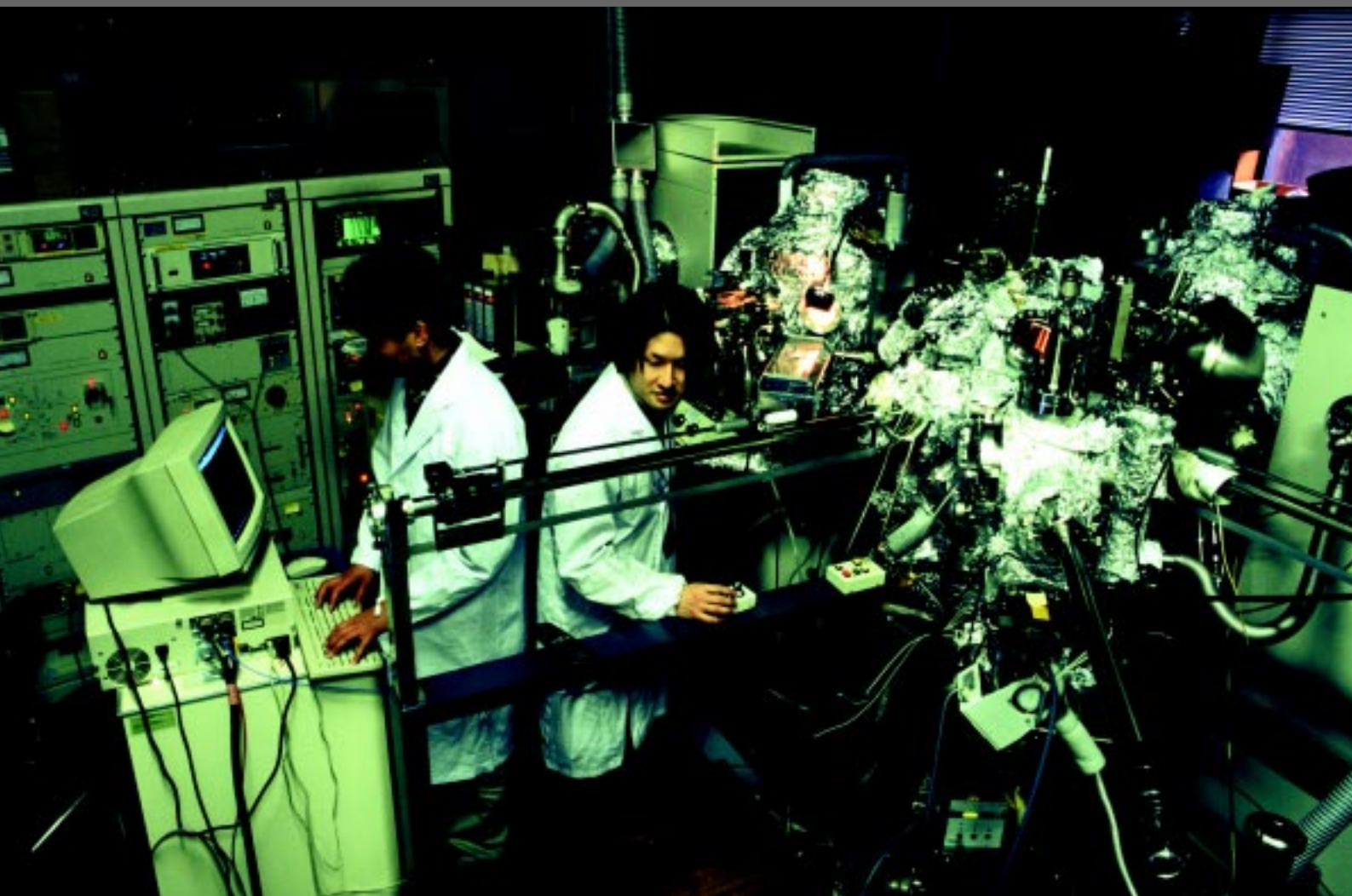


# ETL NEWS

ISSN 0011-846X



## 電総研ニュース

半導体グレードの ZnO 単結晶薄膜の作製に成功  
次世代集積回路用感光性ポリイミドの開発に成功  
その他

**2000.2** vol.601

# 半導体グレードの ZnO 単結晶薄膜の作製に成功

## - 酸化物半導体による次世代光電子素子の開発に道 -

### Fabrication of Semiconductor-Grade ZnO Single Crystal Films

#### - ZnO epitaxial films for next generation optoelectronic devices -

光技術部 光機能材料・素子ラボ  
Optoelectronics Division, Novel Optoelectronic Materials and Devices Lab.

Electrotechnical laboratory (ETL) and ROHM Corporation (ROHM) in a cooperative effort have researched and developed a new generation of optical and electronic material based upon oxide semiconductors. As a result of these research efforts, the epitaxial growth of semiconductor-grade ZnO films on sapphire substrate has been achieved. This achievement paves the way for fabrication of optical and electronic devices using ZnO. In this research, ZnO epitaxial films have been grown that have residual carrier concentrations in the  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  range and carrier mobilities of more than  $120\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ . The ZnO epitaxial films were fabricated by molecular beam epitaxy (MBE) using high purity elemental zinc (Zn) and an oxygen radical source ( $\text{O}^*$ ) as source materials. This successful fabrication of high quality ZnO thin films will provide a technology base upon which many kinds of new devices can be utilized.

#### 【研究成果の要旨】

当所光機能材料・素子ラボとローム株式会社(ローム)は共同で、酸化物半導体による次世代光電子素子の開発を行ってきた。今回、光電子素子の実用化につながる世界最高レベルの酸化亜鉛(ZnO)単結晶薄膜を、サファイア基板上にエピタキシャル成長することに成功した。

作製された ZnO 単結晶薄膜は、成長後の熱処理無しに、残留電子濃度が  $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  以下で、移動度が  $120\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$  以上、という優れた電気特性を示す。ZnO単結晶薄膜の作製には、高純度の亜鉛(Zn)と酸素ラジカル( $\text{O}^*$ )を原料とする分子線エピタキシャル法(MBE)を用いた。

ZnO は直接遷移で、禁制帯幅( $E_g \sim 3.4\text{eV}$ )が大きく、青色から紫外域の光電子素子用材料として期待されてきた。ほぼ同じ波長域をカバーする GaN 系化合物に比べても、励起子結合エネルギーが格段に大きく(60meV、GaNは24meV)、高効率な励起子発光過程を利用した、単色性に優れた光子の放出が可能であると注目されていた。しかしながら、高品質な薄膜材料の成長や、酸素空孔によるとみられる残留電子濃度の低減が難しく、これまでは素子化できなかった。電総研とロームは、残留欠陥の低減と膜質の向上を目指して、

- 1) サファイア A 面(11-20)基板の使用
- 2) 低温バッファ層の導入
- 3) 高温成長

等の独自の手法を開発し、それが今回のブレークスルーにつながった。この成果によって、これまで困難と考えられてきた p 型 ZnO 作製に挑む下地が整ったことになり、電流注入型の発光素子実現に向けた研究の加速が期待できる。

当所では、これまでに化合物半導体の MBE 成長と欠陥制御の研究で成果をあげており、一方、ロームは制御性に極めて優れた MBE 法による半導体レーザの量産に世界で初めて成功するなどの実績を有し、共同研究による相乗効果が実を結んだ形となった。

ZnO は光電子素子用以外にも応用範囲の広い材料であり、表面弾性波(SAW)デバイス、透明薄膜トランジスタ(TFT)などの材料としても有用である。今回の高品質薄膜作製の成功は、これら新規素子の作製のための基礎技術になると期待される。

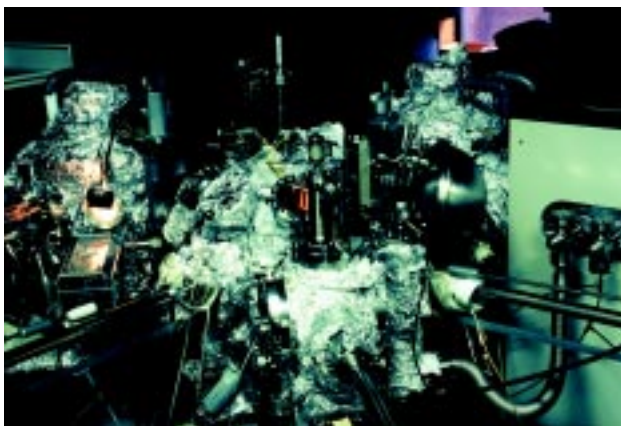
本研究は、工業技術院特別研究「酸化物光エレクトロニクスに関する研究」と科学技術庁振興調整費総合研究「機能調和酸化物新機能材料創製に関する研究」で推進されてきた。

### 【背景と経緯】

酸化物結晶である ZnO の研究の歴史は古く、これまでに様々な用途で使用されてきた。中でも、表面弾性波素子、ガスセンサー、圧電素子、焦電素子など多くのデバイスが多結晶で既に実用化されている。しかし、半導体特性を利用した例としては、太陽電池の窓層や透明導電膜などが報告されている程度である。ワイドギャップ半導体としての特性を生かした青色、紫外域の発光・受光素子としての応用も期待されているが、p 型の作製が難しいことや、n 型においても残留電子濃度の制御が難しいことから、これまで実現できなかった。

レーザ MBE 法により、六方晶の晶癖を利用した ZnO 薄膜単結晶の作製と光励起による室温レーザ発振がこれまでに他研究機関から報告されている。

一方、本研究において作製した膜は表面が極めて平坦であり、素子設計の上からも汎用性が高い。また、分子線エピタキシャル(MBE)法では、材料の高純度化が図れることから、半導体グレードの材料成長には適している(写真)。



写真

### 【本研究でのアプローチ】

本研究では、半導体グレードの ZnO と p 型 ZnO を実現するために以下のアプローチを用いている。

- 1) 高品質単結晶薄膜の成長
- 2) 残留ドナー型欠陥濃度(電子濃度)の低減
- 3) p 型ドーピング技術の確立
- 4) pn 接合型素子の開発

これまでに 1) 、 2) の技術が確立され、p 型ドーピング技術の確立による pn 接合型素子の開発に移る。

### 【GaN との比較】

GaN では日亜化学が青色発光素子(LED、LD)の作製

に成功しているが、GaN に対する ZnO 系材料の長所は、

- 1) ZnO では励起子結合エネルギーが格段に大きく(60meV、GaN は 24meV)、より単色性に優れた光子の放出が可能である。また、高効率な励起子発光過程が利用できる。
- 2) ZnO は優れた機能を有する材料であり、発光素子ばかりでなく、表面弾性波素子、ガスセンサー、圧電素子、焦電素子など多くのデバイスが既に実用化されている。高品質な ZnO 薄膜結晶技術が確立できれば波及効果大きい。また、多機能でユニークな集積型素子の実現が期待できる。
- 3) GaN と比較して成長温度が低く、プロセス温度の低減が図れる。
- 4) 光吸収係数が大きく、高利得低しきい値半導体レーザー作製が期待できる。

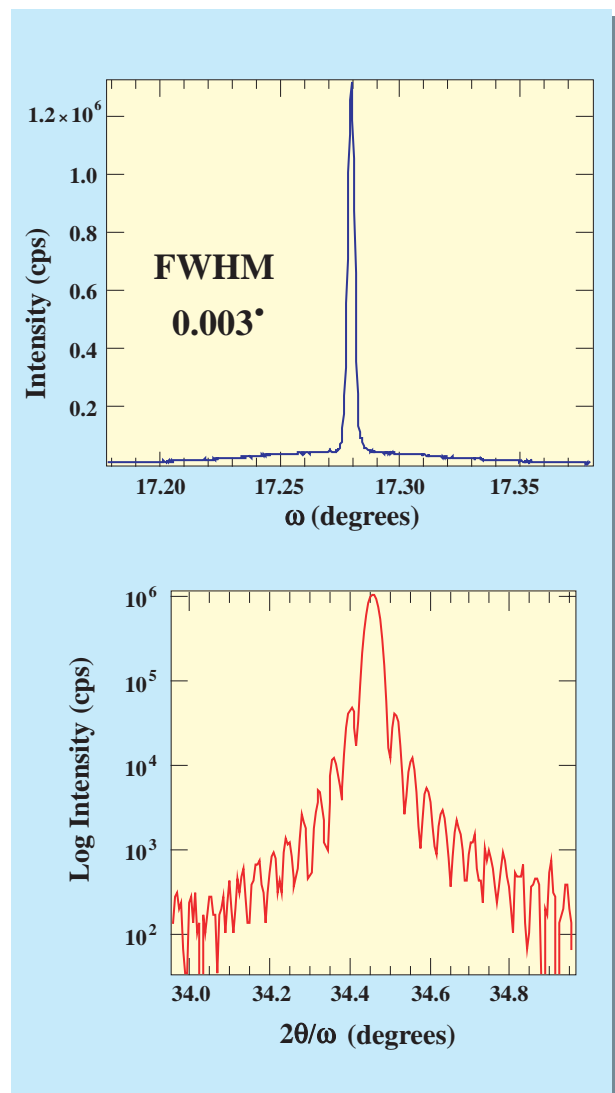


図1 サファイア基板上成長 ZnO 薄膜の X 線回折

【ブレイクスルー】

サファイア基板は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 発光素子の基板として用いられるなど、容易に入手でき、かつ安価であり、量産性が期待できる。従来のC面サファイア基板上に成長させた ZnO 薄膜は結晶方位の完全に揃った単結晶を得るのが難しく回転ドメインが発生していたが、本研究ではA面サファイア基板を用いることにより結晶方位の完全に揃った単結晶を得ることに成功した。X線回折による評価では、図1のように半値幅が0.003°と装置の検出限界を越えるほど良質な薄膜が作

製できた。これは、強い ZnO の C 軸配向性と A 軸長の4倍がサファイア A 面の C 軸長に一致することから可能になったもので、ULE(Uni-axial Locked Epitaxy)と呼んでいる。3 回対称の ZnO は 2 回対称のサファイア A 面の 1 軸さえ感じればそこでドメインの回転がロックされるのである。

また低温成長 ZnO バッファ層も重要なブレイクスルーの一つで、これにより従来より高い温度での ZnO 成長を可能にした。低温バッファ層の役割は基板への付着係数の小ささをカバーするところは従来の窒化物系同様であるが、非常に平坦な ZnO 表面が低温バッファ層によって得られるところがこれまでにない特色で、その平坦性を図2のAFM像にて示す。

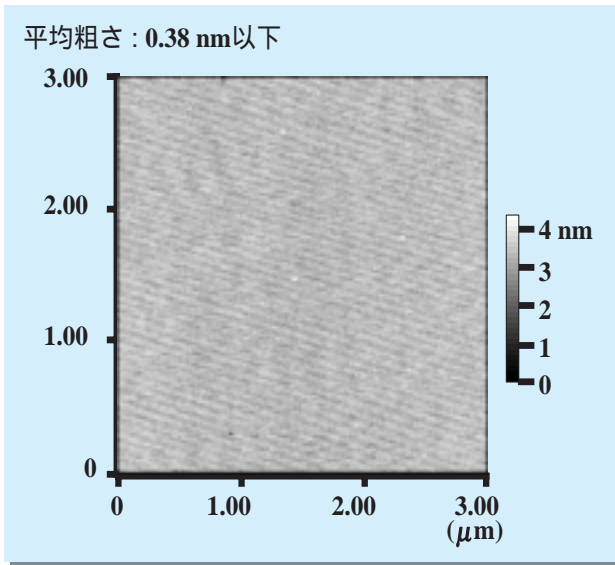


図2 超平坦な ZnO 単結晶薄膜表面の AFM 像

【高い結晶品質】

このようにして作製された ZnO 薄膜からは強い励起子発光が観測される。図3はその PL (フォトルミネッセンス) スペクトルであるが、従来 2.2eV 付近に見られる深い準位からの発光は観測されず、バンド端近傍の束縛励起子発光のみが支配的なことを示している。また、束縛励起子発光はそれぞれの束縛準位に起因して分離しており、半値幅はほぼ測定限界に近い。

次に半導体として重要な電気的特性であるが、研究を立ち上げてからこれまでの電子移動度と残留電子濃度の変遷を図4に示した。様々なアイデアの

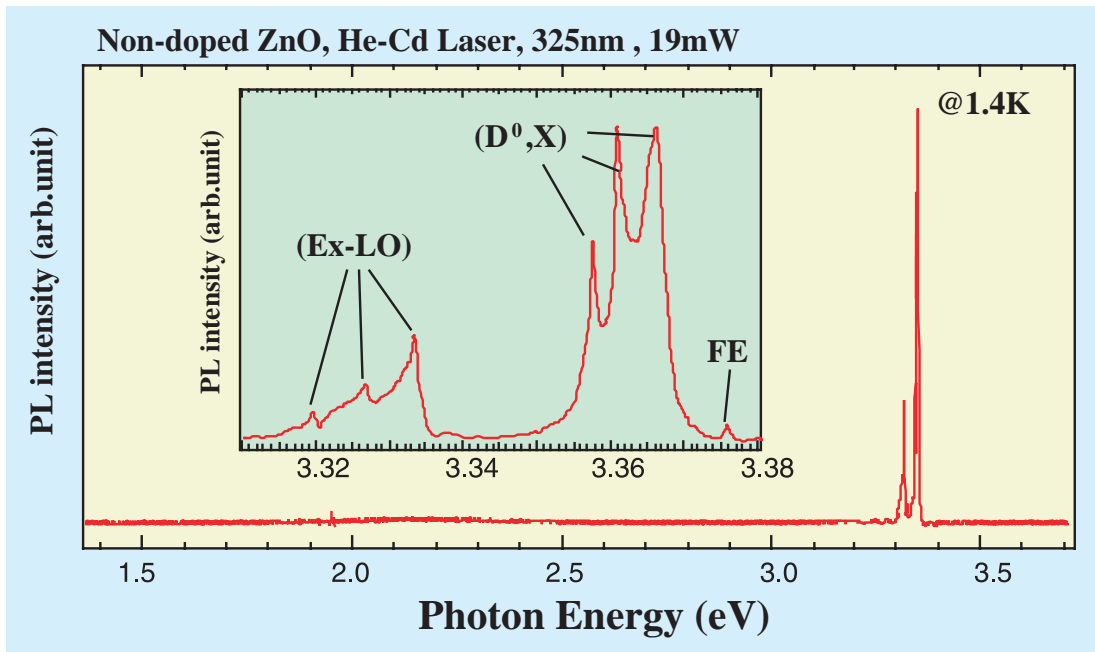


図3 ZnO 薄膜からの PL 発光スペクトル

投入で急速に進歩を遂げていることがわかる。図5にバルク結晶との比較を示す。比較のバルク結晶には現在世界最高品質のEagle-Picher社の数値を使用した。電子散乱理論曲線に沿って特性が向上してきた我々のZnO薄膜の電気特性の数値がバルク結晶の特性に追い付いた様子を示している。

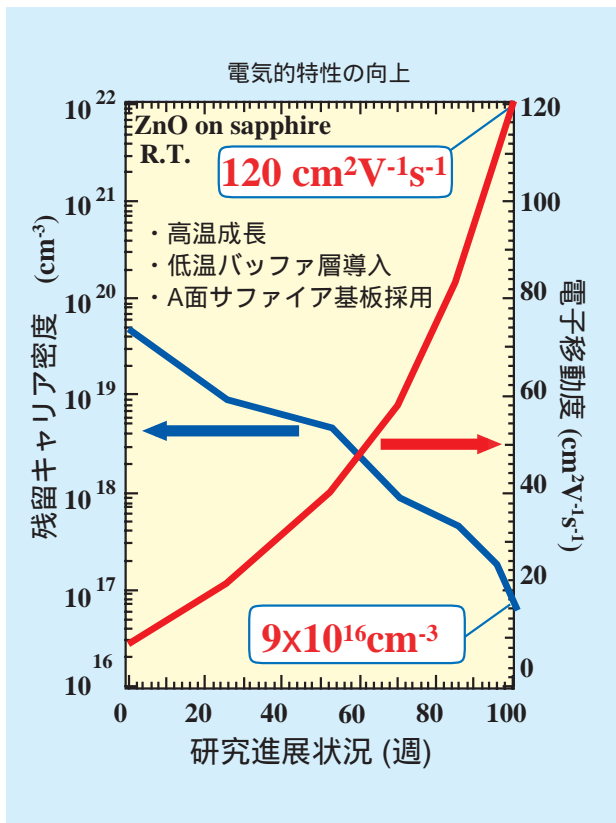


図4 ZnO薄膜の電子移動度と残留キャリア濃度の変遷

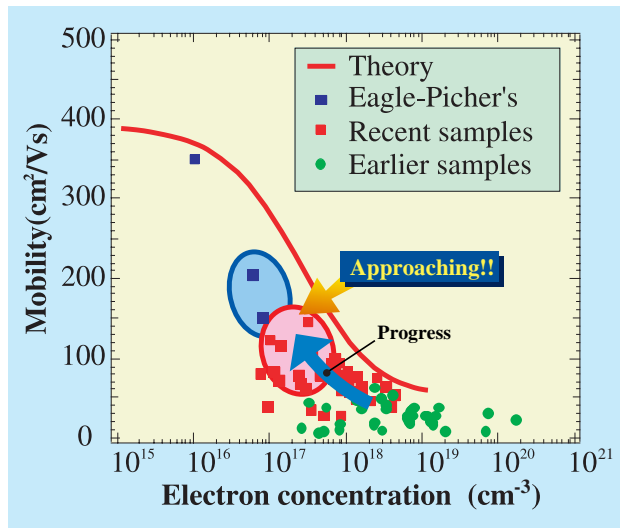


図5 ZnO薄膜の室温電気特性

### 【まとめ】

原料純度のコントロール性に優れたMBE法の利点を活かし、かつ、サファイヤA面(11-20)基板の使用、低温バッファ層の導入、高温成長、等の独自の手法を開発することにより、 $120\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 以上の高い電子移動度と $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 以下の低い残留電子濃度をもつZnO真性半導体を得られた。今後、不純物による伝導型制御技術が確立されると、ZnOは新たな実用半導体材料として期待されるだけでなく、その材料の多機能性から、これまでに実用化されてきた様々なZnO素子との融合化による新機能素子の誕生も期待できる。今回得られた高品質なZnOエピタキシャル薄膜の成長は、新機能素子創製のための基礎となる重要な成果である。

### ラボメンバー (Lab. Members)

仁木 栄 (Shigeru Niki)	光技術部 (Optoelectronics Division)
e-mail:sniki@etl.go.jp	
岩田 拓也 (Kakuya Iwata)	光技術部 (Optoelectronics Division)
ポール・フォンス (Paul Fons)	光技術部 (Optoelectronics Division)
山田 昭政 (Akimasa Yamada)	光技術部 (Optoelectronics Division)
松原 浩司 (Koji Matsubara)	光技術部 (Optoelectronics Division)
小原 明 (Akira Obara)	光技術部 (Optoelectronics Division)
中原 健 (Ken Nakahara)	ローム株式会社 (Rohm Co. Ltd.)

# 次世代集積回路用感光性ポリイミドの開発に成功

## Polyimides synthesized by block-copolymerization as low-k Insulators and resists for integrated circuits in next generation

電子デバイス部  
Electron Devices Division

We have developed polyimides synthesized by block-copolymerization for micro-lithography. The dielectric constants for these polyimides are 2.5~2.9, and these polyimides are with stand more than 300°C. The line pattern less than 0.2μm has demonstrated by using a stepper of a KrF laser at the wavelength of 248nm. This pattern is a positive tone and exposed area is soluble for conventional TMAH developer. The spatial resolution for this material has also investigated by an electron beam lithography. The resolution of 60 nm are obtained for line and space patterns.

### 1. はじめに

ポリイミドとは、最高レベルの耐熱性高分子材料ということから、航空・宇宙用をはじめ幅広く使用されている。また、高い絶縁性・低い誘電率といった良好な電気特性から、電子回路・実装へも応用されている。具体的には、スーパーコンピュータの多層配線基板、マイクロプロセッサのハンダパンブ、携帯電話における基板、液晶パネルにも使用されている。α線の吸収係数が大きいことから、集積回路のチップコート材としても使用されている。ポリイミドの電子材料としての応用が広がるとともに、ポリイミドのパターン形成が行われるようになった。実装技術において要求される寸法は年々小さくなっており、100μmレベルが求められるようになってきている。一方、耐熱性・電気特性の優れたポリイミドは、集積回路の絶縁材料にも使用されている。化合物半導体を用いたミリ波・サブミリ波用の多層配線には、ポリイミドが標準として用いられており、5μmレベルの加工がなされている。

### 2. 既存技術

ポリイミドのパターン形成は、20年前のシーメンス(独)により開発された方法が源流となっている。ポリイミドは溶媒に溶けにくいことから、前駆体であるポリアミック酸に対してパターン形成を行う。このとき、光照射部が残る「ネガ」型のプロセスとなる。パターン形成を行った後、300°C以上に加熱重合してポリイミドを形成する。この方法の問題点は、少量の水で分解する不安定なポリアミック酸を使用する点にある。ポリアミック酸は化学的に不安定な事

から、冷凍して移動・保管する必要がある。また、使用時のプロセスの均一性・再現性を得ることが難しいという問題点もある。更に、問題なのはパターン形成後に300°C以上の高温重合プロセスが必要となることである。高温プロセスによる素子へのダメージ・熱ひずみが問題となる。パターン形成後に加熱重合して得られたポリイミドは、各成分がランダムに繋がるために、均一性の保持と改質が難しいだけでなく、重合の度合いが下地の影響を強く受ける。

ポリアミック酸を使用しない方法として、加熱重合によりポリイミド膜を先に形成し、このフィルム上に別の材料によりパターン形成を行い、そのパターンを転写する方法も行われている。この場合、ポリイミドフィルムをエッチングするために、人体に有毒で環境に負荷の大きな材料(塩素・ヒドラジンなど)を使用するという問題点がある。

### 3. ブロック共重合技術

これらの問題点を解決するには、

- (1) ポリアミック酸を経ずにポリイミド自身を直接合成すること
- (2) 溶媒可溶にするためにポリイミドの分子構造を精密に制御すること

が要求される。

これらの条件を実現する方法として、ブロック共重合法が(株)ピーアイで開発された(米国特許5,502,143号)。ブロック共重合法は、次の2段階からなる。(1)ポリイミド材料から直接ポリイミドを合成する段階。ここで合成されたものを単機能のポリイミドという意味で「ブロック」と呼ぶ。(2)ブロッ

クを逐次重合させることにより、ブロックをつなぎ合わせて所望の機能を持つポリイミドを合成する段階。ブロック共重合方式により初めて、高分子の分子設計が可能となり、溶媒可溶・感光性を持つポリイミドが実現された。ブロック共重合法で得られたポリイミドの特徴は以下の通りである。

- A. 室温で変性しない。分子量と分布が使用前に測定できる。
- B. 機能と構造の設計が可能である。溶解性の付加により多種のポリイミド溶液ができる。
- C. 水が存在しても室温保存可能あり、保管・運搬コストの大幅な削減ができる。

#### 4 . 微細加工技術

感光性ポリイミドの微細加工技術として、光露光技術と電子線露光技術を適用した。光露光技術は、パターンを一括形成する利点があり、電子線露光技術は極微細加工ができる利点を有する。

光露光技術としては、波長 248nm の KrF 露光技術を用いた。露光波長に対するポリイミドの光吸収が

大きいと、光がポリイミド膜の下まで到達しないことからパターン形成ができない。分子構造の選択・制御により、波長 200nm においても吸収の少ない溶媒可溶性ポリイミドシリーズを開発した（特願平 10-108,410）。これは、現在主流の KrF 露光技術 (248nm) だけでなく、ArF 次世代露光技術 (193nm) にも対応可能で、露光された感光性ポリイミドはアルカリ可溶となる。従って、環境負荷の少ない通常アルカリ現象が可能となる。層間絶縁膜としての応用を考えた場合、面内に絶縁膜があり一部コンタクトホールが空いている状況となる。光照射部が残存するという「ネガ」レジストの場合、フォトマスク上にごみが存在すると、その部分が溶解しピンホールを形成し、ピンホールは電流リークの原因となることから、光照射部が現像液に溶解する「ポジ」型の特性が求められる。今回開発したポリイミドは「ポジ」型の特性を有する。

KrF 露光技術により作製された微細パターンを写真 1 に示す。0.2 $\mu$ m 以下のパターン形成を実現した。露光に必要なエネルギーは、100mJ/cm<sup>2</sup> と通常の

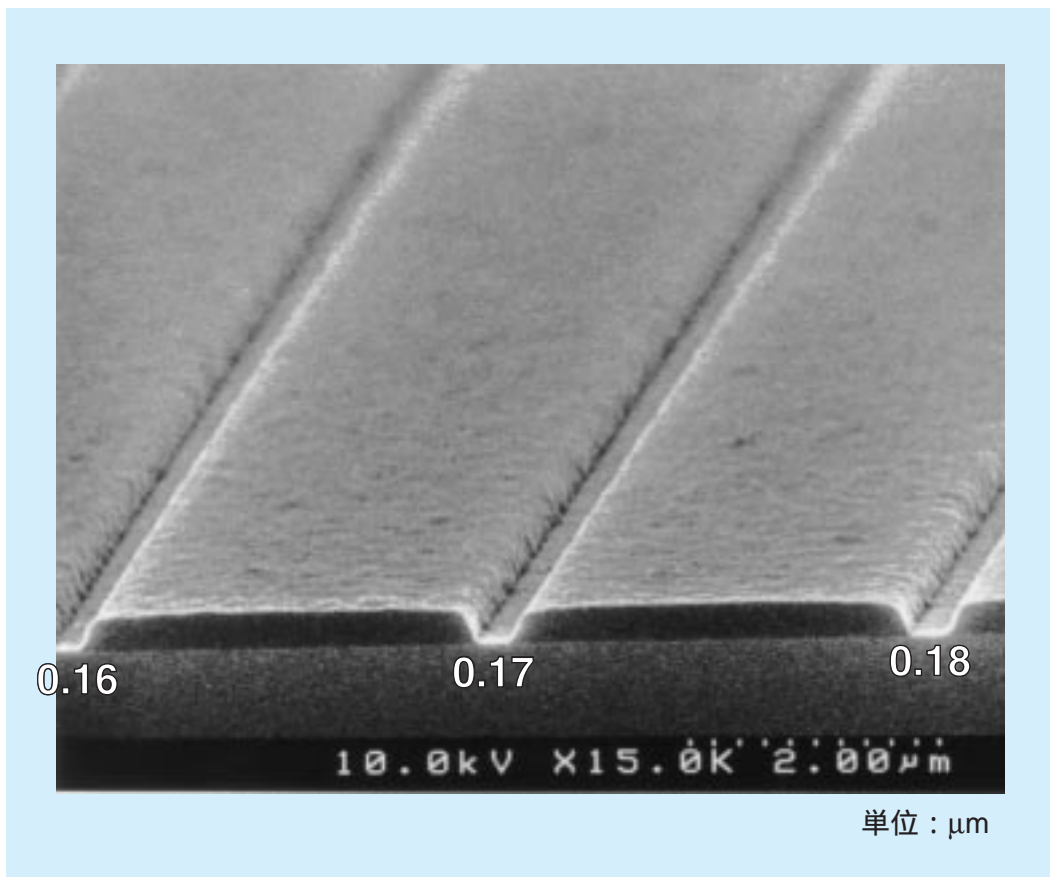


写真 1

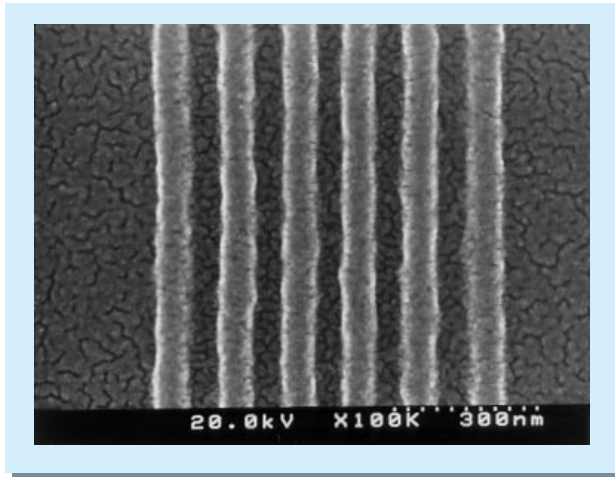


写真 2

使用されているフォトレジストと同程度の高感度特性を有している。形成されたポリイミドフィルムの電気特性に関しては、(1)誘電率：2.5~2.9 (2)絶縁耐圧200kV/cm以上と、層間絶縁膜として必要な性能が得られている。また、300°C以上の耐熱性が確認されていることから、発熱の大きな回路への適用が可能である。

電子線露光に関しては、加速電圧20keVの電子線極微細加工技術を適用した。電子線照射に対してネガ型の露光特性を有し、 $60\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と高い感度を示す。解像度は50nm以下であることが確認されている。現像に関しては、環境負荷の少ないアルカリ現像で対応

可能である。得られた60nmライン・スペースのパターンを写真2に示す。電子線で得られた微細パターンは、塩素系・フッ素系ともに通常有機材料に対して10倍以上のエッチング耐性を有する事から、微細パターンの転写への応用が期待される。

#### 5. まとめと将来展望

ブロック共重合法を用いる事により、次世代のArF露光技術に対応可能な感光性ポリイミドを世界で初めて実現した。新規に開発された感光性ポリイミドは、ポジ型であるとともに300°C以上の加熱重合プロセスが不要である。また、環境負荷の小さいアルカリ現像で対応可能である。電気特性に関しては、誘電率・絶縁耐圧ともに層間絶縁膜としては良好な特性を有している。また、電子線による100nm以下のパターンの作製と転写も可能となった。ブロック共重合法で合成されている事から、室温での長期保存を可能にただでなく、品質・プロセスの均一性に大幅に貢献すると考えられる。分子量と構造を精密に制御することが可能であることから、今後の更なる材料特性の向上とデバイス応用が期待される。

【本研究は、NEDO即効型提案公募事業「ブロック共重合法による次世代半導体及び周辺回路の開発」で採択されたものです】

#### ラボメンバー (Lab. Members)

板谷 太郎 (Taro Itatani)

e-mail: itatani@etl.go.jp

スチュータ・ゴルワカール (Sucheta Gorwadkar)

古室 昌徳 (Masanori Komuro)

坂本 統徳 (Tsunenori Sakamoto)

電子デバイス部 (Electron Devices Division)

電子デバイス部 (Electron Devices Division)

電子デバイス部 (Electron Devices Division)

電子デバイス部 (Electron Devices Division)

## 工業所有権取得状況

(1999.4.1 ~ 1999.7.30)

発 明 の 名 称	登録番号	登録日	発 明 者
水素化された半導体薄膜の堆積方法	特 2140641	1999.4.30	林 豊、山中 光之
p型ダイヤモンド半導体	特 2905870	1999.4.2	我妻 洸、川口 勝久
単結晶ファイバー光導波路構造を作製する光ファイバーの製造方法	特 2913006	1999.4.16	大西 紀男
円筒型高温水蒸気電解セル	特 2913009	1999.4.16	嘉藤 徹
誘導散乱増幅器	特 2913028	1999.4.16	松本 裕治、大和田野 芳郎、高橋 栄一
ジョセフソン論理集積回路の構成方法	特 2913029	1999.4.16	青柳 昌宏、仲川 博
アルミニウム基板表面改質方法及び装置	特 2913032	1999.4.16	小原 明、奥富 衛、塚本 孝一、木村 真次
面型光増幅素子とその製造方法	特 2920213	1999.4.30	清水 三聡
半導体装置及び該装置内部の配線方法	特 2920216	1999.4.30	三木 一司
3次元物体位置姿勢決定方法	特 2920513	1999.4.30	角 保志、河井 良浩、富田 文明
超伝導薄膜の製造方法および装置	特 2923530	1999.5.7	伊原 英雄、*関田 吉泰、*原島 栄喜
III族原子層の形成方法	特 2923753	1999.5.7	王 学論、小倉 睦郎
ドーパントをドーピングした半導体装置及びそのドーピング方法	特 2929004	1999.5.21	三木 一司、坂本 邦博
アルコキシドを原料にした薄膜形成方法	特 2931963	1999.5.28	小貫 英雄、粟津 浩一
画像認識装置	特 2935299	1999.6.4	山田 博三、山本 和彦、斉藤 泰一、*細川 勝美
ピスマスを構成元素に含む多元系酸化物薄膜の結晶成長法	特 2939530	1999.6.18	酒井 滋樹、*右田 真司
超伝導サンプリング測定回路	特 2939543	1999.6.18	仲川 博、青柳 昌宏、佐藤 弘、赤穂 博司
Mgドープ低異方性高温超伝導体とその製造方法	特 2939544	1999.6.18	伊原 英雄、*エス・ケイ・アガワル
超伝導論理集積回路	特 2942811	1999.6.25	青柳 昌宏、仲川 博、黒沢 格、高田 進
粒子選択方法および飛行時間型選択式粒子分析装置	特 2942815	1999.6.25	齋藤 直昭、谷本 充司、小山 和義、岩田 康嗣
環境蘇生加速方法および装置	特 2949211	1999.7.9	磯貝 秀明、川上 友暉
微小基準電極およびこれを備えた微小複合電極、それらの製造方法ならびに液絡方法	特 2949217	1999.7.9	根岸 明、野崎 健、金子 浩子
極微小顕微鏡分光装置	特 2949220	1999.7.9	谷 俊朗、横山 浩、*マーチン・パッハ
n型ダイヤモンド半導体	特 2952342	1999.7.16	我妻 洸、川口 勝久
太陽光集光用光ファイバ	特 2955616	1999.7.23	飯高 弘、*村田 吉和
マニピュレータ作業教示装置	特 2955654	1999.7.23	脇田 優仁
レーザー加工方法および加工機	特 2955659	1999.7.23	松本 裕治
n型シリコンカーバイト半導体	特 2958443	1999.7.30	我妻 洸、川口 勝久
熱電変換材料及びその製造方法	特 2958451	1999.7.30	山本 淳、太田 敏隆
酸化物薄膜の結晶成長方法	特 2958455	1999.7.30	酒井 滋樹、右田 真司
ステレオ画像の輝度修正方法及び装置	特 2958462	1999.7.30	河井 良浩、富田 文明
半導体装置、光弁装置およびプロジェクション装置	特 2958474	1999.7.30	林 豊、*神谷 昌明、*小島 芳和、*鷹巣 博昭

\*は当所職員以外

## 人事異動

氏名	(新)	(旧)
平成12年1月1日付		
小島 功	筑波研究支援総合事務所先端情報計算センター長付研究情報データベース調整官に併任	情報アーキテクチャ部主任研究官兼企画室企画班兼工業技術院総務部計画課研究情報管理企画室
平成12年1月13日付		
仁木 栄	企画室企画班長の併任解除	光技術部主任研究官兼企画室企画班長
池上 敬一	企画室国際班長の併任解除 企画室国際班国際研究係長の併任解除 国際研究協力推進室国際企画係長の併任解除 企画室企画班長に併任	電子基礎部主任研究官兼企画室国際班長兼国際班国際研究係長兼国際研究協力推進室国際企画係長
岩崎 晃	企画室国際班長に併任 企画室国際班国際研究係長に併任 国際研究協力推進室国際企画係長に併任	極限技術部主任研究官兼企画室エネルギー技術研究調整官
平成12年2月1日付		
石原 聰	復職 辞職	光技術部主任研究官 (休職 財団法人光産業技術振興協会)
関口 智嗣	工業技術院総務部計画課研究情報管理企画室先端情報計算センター運営班長の併任解除	情報アーキテクチャ部主任研究官
嘉野 啓三郎	産学官連携推進センターに併任	製品評価技術センター適合性評価部計量課主任検査員

2000年1月24日より、電話番号の局番が61局に変更されました。

編集 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-4 工業技術院 電子技術総合研究所 0298(61)5059

表紙写真：酸素ラジカルを用いた分子線エピタキシャル法による  
ZnO 薄膜成長実験（ローム株式会社との共同研究）

URL <http://www.etl.go.jp/> e-mail: info@etl.go.jp  
印刷・製本 ニッセイエプロ株式会社