

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3834658号
(P3834658)

(45) 発行日 平成18年10月18日(2006.10.18)

(24) 登録日 平成18年8月4日(2006.8.4)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 L 33/00 (2006.01) HO 1 L 33/00 D
 HO 1 L 21/205 (2006.01) HO 1 L 21/205

請求項の数 4 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-31194 (P2004-31194) (22) 出願日 平成16年2月6日(2004.2.6) (65) 公開番号 特開2005-223219 (P2005-223219A) (43) 公開日 平成17年8月18日(2005.8.18) 審査請求日 平成16年2月6日(2004.2.6)</p> <p>特許法第30条第1項適用 2003年9月11日 1 Oth International Worksho p on Oxide Electronics, Au gsbu rg, Germanyにおいて発表</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 100072051 弁理士 杉村 興作</p> <p>(74) 代理人 100100125 弁理士 高見 和明</p> <p>(74) 代理人 100101096 弁理士 徳永 博</p> <p>(74) 代理人 100086645 弁理士 岩佐 義幸</p> <p>(74) 代理人 100107227 弁理士 藤谷 史朗</p> <p>(74) 代理人 100114292 弁理士 来間 清志</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 薄膜及びp型酸化亜鉛薄膜製造方法と半導体デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p型酸化亜鉛薄膜製造方法であって、
 所定の第1温度において酸化亜鉛薄膜を成長させながら窒素をドーピングする低温高ドープ層成長ステップと、

酸化亜鉛薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において酸化亜鉛薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、

前記第2温度において酸化亜鉛薄膜を成長させる高温低ドープ層成長ステップとを含み、

前記第1温度が、前記低温高ドープ層成長ステップの最初の温度と最後の温度の相加平均値であり、前記第2温度が800であり、

前記低温高ドープ層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドープ層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。

【請求項2】

請求項1記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法において、前記第1温度から前記第2温度への加熱を、レーザー光を照射して行うことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。

【請求項3】

請求項1記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具えることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項4】

10

20

請求項3に記載の半導体デバイスにおいて、発光デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜製造方法に関し、特にp型酸化亜鉛薄膜製造方法に関する。本発明は、このような方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具える半導体デバイスにも関する。

【背景技術】

【0002】

例えば紫外線発光素子などに用いられるIII-V族窒化物に継ぐ新しい薄膜材料として、酸化亜鉛が注目されている。このような酸化亜鉛薄膜には、高い結晶性及び表面平坦性が求められ、p型化を行うために窒素を高濃度でドーピングすることが要求される。しかしながら、高い結晶性及び表面平坦性を得るためには成長温度を高くする必要であり、高濃度にドーピングを行うためには成長温度を低くする必要がある。窒素は酸化亜鉛中でアクセプタとして活性化することが知られているが、酸化亜鉛薄膜の成長中に高濃度(100ppm程度)にドーピングを行うには、成長温度を下げなければならず、通常は500程度の成長温度でドーピングを行っていた。

【0003】

本願発明者等による特開2000-277534号明細書「半導体デバイス」において、酸化亜鉛の格子定数と整合性の高い格子定数を持つ材料から成る基板上にパルスレーザ堆積法で酸化亜鉛薄膜を形成することにより、酸化亜鉛層の結晶性や電気特性をバルク単結晶に近づけた半導体デバイスが開示されている。しかしながらこの従来技術においても、結晶性が未だ完全ではないため、p型化には至っていなかった。

【0004】

本願発明者等による特願2003-335898号明細書「半導体素子及びその製造方法」において、酸化亜鉛の格子定数と整合性の高い格子定数を持つ材料から成る基板上に堆積され、アニールされたバッファ層を用いることで、その上に堆積された酸化亜鉛層の結晶性、光学特性や電気特性がバルクに匹敵する単結晶薄膜が得られたことが示されている。しかしながらこの従来技術においても、p型化には至っていなかった。

【0005】

他方において、従来薄膜を加熱する手段としては抵抗加熱ヒータが使用されていたが、本願発明者等による特開2000-87223号明細書「レーザ加熱装置」では、レーザ光を使用することにより、酸化雰囲気下での使用が可能になり、また絶縁性基板でも有効に加熱することができる加熱装置が開示されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述したことを鑑み、本発明は、高い結晶性及び表面平坦性を実現すると共に、高濃度でドーパントをドーピングすることができる薄膜製造方法を提供することを目的とする。本発明はさらに、高い結晶性及び表面平坦性を実現すると共に、高濃度で窒素をドーピングすることができるp型酸化亜鉛薄膜製造方法も提供する。本発明はさらに、このp型酸化亜鉛薄膜製造方法により製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具える半導体デバイスも提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法の一実施例は、
所定の第1温度において酸化亜鉛薄膜を成長させながら窒素をドーピングする低温高ドーブ層成長ステップと、
酸化亜鉛薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において酸化亜鉛薄

10

20

30

40

50

膜をアニール処理するアニール処理ステップと、

前記第 2 温度において酸化亜鉛薄膜を成長させる高温低ドーブ層成長ステップとを含み

、
前記第 1 温度が、前記低温高ドーブ層成長ステップの最初の温度と最後の温度の相加平均値であり、前記第 2 温度が 800 であり、

前記低温高ドーブ層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドーブ層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする。

【0008】

本発明による p 型酸化亜鉛薄膜製造方法の他の実施例は、前記低温高ドーブ層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドーブ層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする。

10

【0009】

本発明による p 型酸化亜鉛薄膜製造方法の依然として他の実施例は、前記第 1 温度から前記第 2 温度への加熱を、レーザー光を照射して行うことを特徴とする。

【0010】

本発明による半導体デバイスの一実施例は、上述した本発明による p 型酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された p 型酸化亜鉛薄膜を具えることを特徴とする。

【0011】

本発明による半導体デバイスの他の実施例は、発光デバイスであることを特徴とする。

【発明の効果】

20

【0012】

本発明によれば、薄膜の成長中に多段階アニール処理することによって、高い結晶性及び表面平坦性を維持したまま、高濃度でドーパントをドーピングすることが可能になる。コンピュータ制御されたレーザーを熱源とする薄膜製造装置を用いることにより、通常の抵抗加熱ヒータでは困難な急激な温度昇降を行うことが可能になる。本発明によれば、酸化亜鉛薄膜の高い結晶性、表面平坦性を維持しつつ、窒素を高濃度にドーピングすることができる。本発明によれば、p 型酸化亜鉛単結晶薄膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

図 1 は、本発明による薄膜製造方法を実行するのに好適な薄膜製造装置の構成を示す線図である。薄膜製造装置 1 は、制御コンピュータ 2 と、Nd:YAG レーザ 4 と、光ファイバ 6 と、レンズ 8 と、基板ホルダ 10 と、原料ターゲット 12 と、ビューポート（エキシマレーザー導入ポート）14 とを具える。薄膜製造装置 1 は、基本的には当業者には既知であるパルスレーザー堆積装置であって、原料ターゲット 12 にビューポート 14 から導入されたエキシマレーザーを照射してアブレーションすることで、基板ホルダ 10 に固定された基板上に薄膜を形成する。薄膜製造装置 1 は、さらに、上記で引用した特開 2000-87223 号明細書「レーザー加熱装置」と同様に、コンピュータ 2 によって制御された Nd:YAG レーザ 4 を光ファイバ 6 で導いてレンズ 8 で集束させ基板ホルダ 10 を加熱するように構成されている。基板加熱機構には、必ずしも Nd:YAG レーザ光を用いる必要はなく、半導体レーザー光や赤外線ランプ等の他の光学的方法を用いても同様の効果を得ることができる。以下に、例としてこのような薄膜製造装置を使用して行う本発明による薄膜製造方法を説明する。

30

40

【0014】

図 2 は、本発明による薄膜製造方法の第 1 実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。まず第 1 ステップとして、約 300 の第 1 温度 T_1 においてドーパントをドーピングしながら薄膜を時間 t_1 の間成長させ、低温高ドーブ層を形成する。温度 T_1 の定義は、時間 t_1 における最初と最後の温度の相加平均値である ($T_1 = (T_{1s} + T_{1e}) / 2$)。このような低温高ドーブ層の形成は、窒素ドーブ量を高めるのに有効である。次に第 2 ステップとして、薄膜の成長を中断し、コンピュータ 2 の制御により Nd:YAG レーザ光を基板ホルダ 10 に照射することによって、前記薄膜の温度を約

50

800 の第2温度 T_2 まで上昇させる。第2温度 T_2 に至るまでの時間 t_2 の間に、前記薄膜をアニール処理する。このような高温のアニール処理は、ドーブによる結晶欠陥を補償することができる。以後、前記第1及び第2ステップを所定の回数繰り返す。

【0015】

図3は、本発明による薄膜製造方法の第2実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。まず第1ステップとして、前記第1実施例と同様に、約300の第1温度 T_1 においてドーパントをドーピングしながら薄膜を時間 t_1 の間成長させ、低温高ドーブ層を形成する。このような低温高ドーブ層の形成は、窒素ドーブ量を高めるのに有効である。次に第2ステップとして、コンピュータ2の制御によりNd:YAGレーザー光を基板ホルダ10に照射することによって、前記薄膜の温度を約800の第2温度 T_2 まで上昇させる。第2温度 T_2 に至るまでの時間 t_3 の間に、前記薄膜をアニール処理する。このような高温のアニール処理は、ドーブによる結晶欠陥を補償することができる。次に第3ステップとして、温度を T_2 に保ったまま、薄膜を時間 t_2 の間成長させ、高温低ドーブ層を形成する。このような高温低ドーブ層は、前記低温高ドーブ層の形成で一端荒れた表面を再び原子レベルで平滑にする。以後、前記第1、第2及び第3ステップを所定の回数繰り返す。薄膜の原料を酸化亜鉛とし、ドーパントを窒素とした場合、高い結晶性、表面平坦性を有すると共に、窒素を高濃度にドーピングした酸化亜鉛薄膜を形成することができる。

【0016】

図4は、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜と、成長温度一定のドーピングを行う従来の薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜とにおいて測定した窒素濃度を示すグラフである。本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜は、低温高ドーブ層が9nm、高温低ドーブ層が1nmであり、上記第2実施例の3つのステップを含む方法によって製造されたものである。このグラフにおいて、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜の成長温度は、図3に示す温度プロファイルにおける T_1 としている。本発明によって製造された酸化亜鉛薄膜は、従来の方法によって製造された酸化亜鉛薄膜に比べて、平均した成長温度が高いにもかかわらず、窒素濃度が高い。これは、低温でドーブされた窒素が高温アニール時に気化せず膜中に残留することを意味している。

【0017】

図5は、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法と従来の酸化亜鉛薄膜製造方法とによって窒素濃度が等しい条件で各々製造された酸化亜鉛薄膜、すなわち、図4のA及びBで示す条件で製造された酸化亜鉛薄膜の表面原子間力顕微鏡像である。各々の顕微鏡像の下に薄膜の抵抗率を示す。従来の方法によって製造された酸化亜鉛薄膜の5cmに対し、本発明の方法によって製造された酸化亜鉛薄膜では100cmとより高い抵抗率を示している。これは、高温でアニール処理を行う本発明の方法が、結晶欠陥の補償に有効であることを示唆している。このような効果は上記第1実施例の2つのステップを含む方法によっても得ることができ、酸化亜鉛、窒素以外の材料に対しても有効である。

【0018】

したがって、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によれば、原子レベルで平坦な成長表面を維持しながら高濃度の窒素を酸化亜鉛にドーピングすることができるため、高い結晶性を有するp型酸化亜鉛を形成することができる。

【0019】

図6は、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜の電気特性である。挿入図は、350Kで測定したホール抵抗の磁場依存性であり、正の傾きはキャリアがホールであることを示している。300K~350Kで測定したホール抵抗から計算したキャリア濃度は、 $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度を示しており、ホールの活性化エネルギーは、260meVと求められている。従来の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された薄膜、すなわち、図4のAで示す条件で製造された酸化亜鉛薄膜は、n型の電気伝導を示した。

10

20

30

40

50

【0020】

図7は、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法と従来の酸化亜鉛薄膜製造方法で窒素を添加せずに製造された酸化亜鉛薄膜の室温で測定されたフォトルミネッセンススペクトルである。p型酸化亜鉛薄膜は、顕著なフリーなアクセプタ発光(図中ではFAと標記)を示すのに対して、従来のn型酸化亜鉛薄膜は、自由励起子発光(図中ではE_{e,x}と標記)を示す。前者の発光ピークの観測は、ホールの導入に伴う現象のひとつである。

【0021】

図8は、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法と従来の酸化亜鉛薄膜製造方法で窒素を添加せずに製造された酸化亜鉛薄膜、すなわち図7で示された薄膜を上下に接合した構造の整流特性である。これはpn接合が示す現象のひとつであり、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって、pn接合の作製が可能であることを示している。順バイアス方向において20V程度で電流が増加する理由は、pn接合下部におけるn型酸化亜鉛薄膜のシート抵抗が高いためである。pn接合面だけの抵抗成分だけを考慮すれば、順バイアスにおける立ち上がりの電圧はバンドギャップ程度(3V)になる。逆バイアス方向において、電流の増加が見られないのは、図5のBで示されるようにp型酸化亜鉛薄膜の表面が原子レベルで平坦であるため、ピンホール等によるリーク電流が生じないためである。したがって、本結果は本発明で得られたpn接合が高品質であることを示している。

【0022】

図9は、図8で示されている酸化亜鉛pn接合に順バイアスを印加した時のエレクトロルミネッセンススペクトルである。電流値の増加に伴って、410~430nmの波長範囲の増加が著しい。これは、バンド端発光に起因する発光である。したがって、この結果は、酸化亜鉛発光素子が形成されていることを示すものである。小電流時のブロードな発光は、図7で示されているFA発光に似ている。これは、電子とホールが再結合する領域がp型酸化亜鉛側へ偏っていることを示唆しており、p型酸化亜鉛のホール濃度がn型酸化亜鉛の電子濃度に比べて少ないということに対応している。

【0023】

図10は、図9で示されている酸化亜鉛pn接合に順バイアスを印加したときのエレクトロルミネッセンススペクトルの積算強度を電流値の関数としてプロットしたグラフである。電流値の2乗に対して線形に増加する発光強度は、これまで報告されている発光素子と同様である。

【0024】

上述したように、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によれば、実際にp型酸化亜鉛薄膜を製造することができ、紫外線発光素子だけでなく酸化亜鉛バイポーラトランジスタなどの電子デバイスの形成も可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明による薄膜製造方法を実行するのに好適な薄膜製造装置の構成を示す線図である。

【図2】本発明による薄膜製造方法の第1実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。

【図3】本発明による薄膜製造方法の第2実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。

【図4】本発明の方法と従来の方法とによって製造された酸化亜鉛薄膜において測定した窒素濃度を示すグラフである。

【図5】本発明の方法と従来の方法とによって製造された酸化亜鉛薄膜の表面原子間力顕微鏡像である。

【図6】本発明の方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜の電気特性を示すグラフである。

【図7】本発明の方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜と従来の方法によって製造されたn型酸化亜鉛薄膜のフォトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図8】本発明の方法によって製造された酸化亜鉛 p n 接合の整流特性を示すグラフである。

【図9】本発明の方法によって製造された酸化亜鉛 p n 接合のエレクトロルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

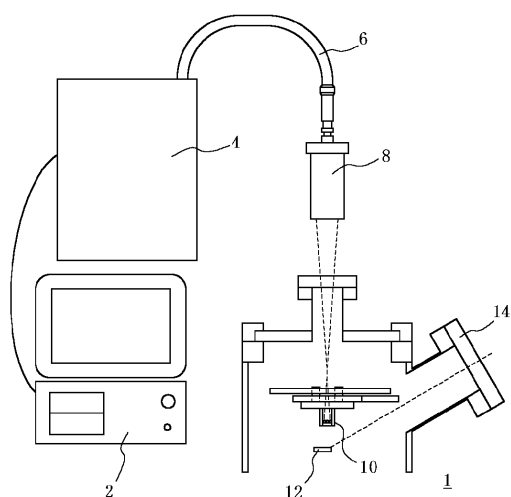
【図10】本発明の方法によって製造された酸化亜鉛 p n 接合のエレクトロルミネッセンス強度の注入電流依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

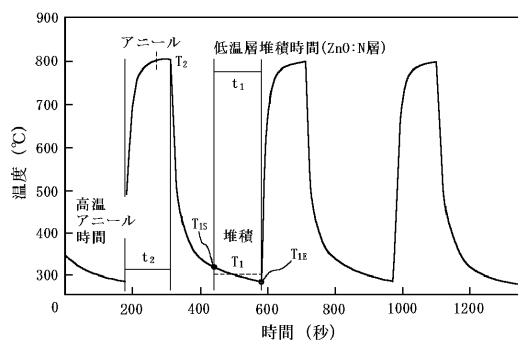
【0026】

- 1 薄膜製造装置
- 2 制御コンピュータ
- 4 Nd:YAGレーザー
- 6 光ファイバ
- 8 レンズ
- 10 基板ホルダ
- 12 原料ターゲット
- 14 ビューポート

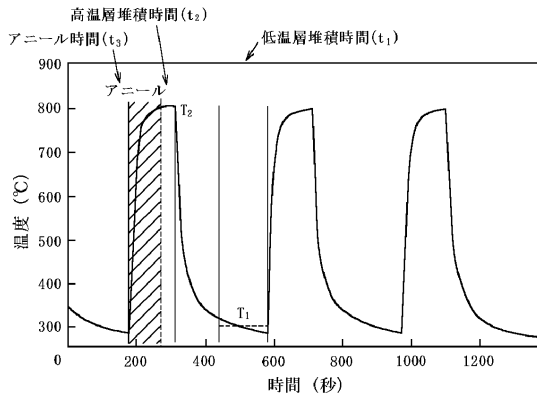
【図1】



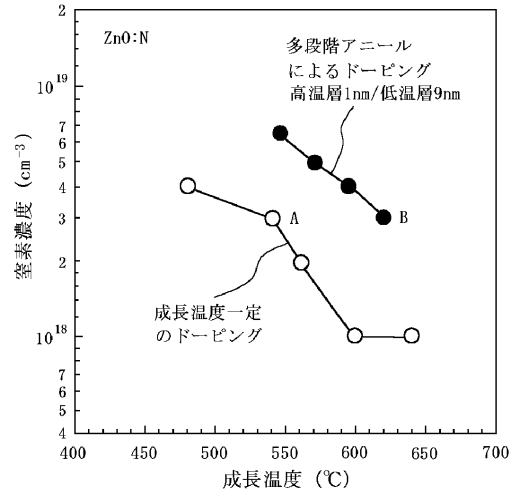
【図2】



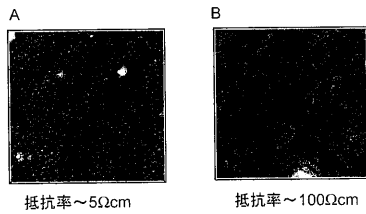
【 図 3 】



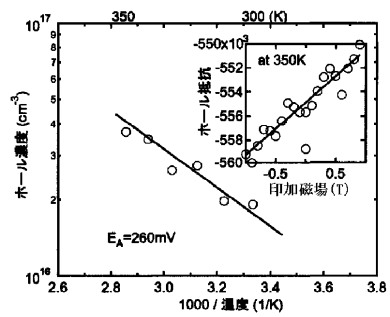
【 図 4 】



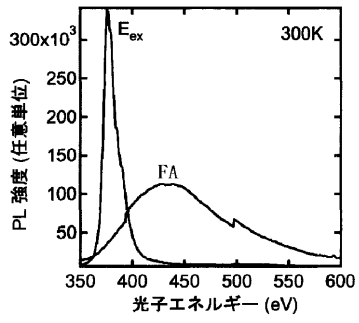
【 図 5 】



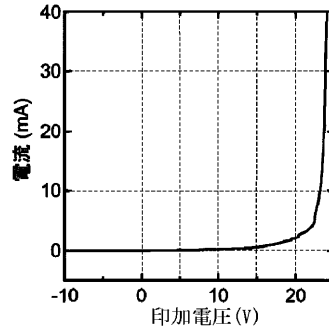
【 図 6 】



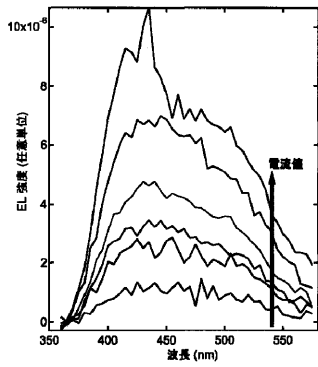
【 図 7 】



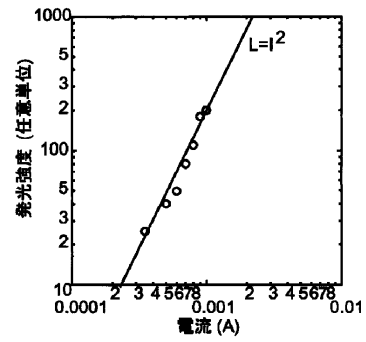
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100119530
弁理士 富田 和幸
- (72)発明者 川崎 雅司
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地川内住宅1-101
- (72)発明者 大友 明
宮城県仙台市青葉区三条町14-2-58
- (72)発明者 福村 知昭
宮城県仙台市青葉区上杉1-13-10外記丁宿舍22
- (72)発明者 塚 崎 敦
宮城県仙台市青葉区鷺ヶ森2-22-38 グレース鷺ヶ森201
- (72)発明者 大谷 亮
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋3-7-25 ビューパレス米ヶ袋102

審査官 今井 淳一

- (56)参考文献 特開2002-093822(JP,A)
特開2003-104792(JP,A)
反保衆志 外8名, MBE成長ZnO薄膜の熱処理による電気特性の変化, 2003年(平成15年)秋季第64回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 日本, 2003年 8月30日, p.260

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 33/00
H01L 21/205