

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3969959号
(P3969959)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月15日(2007.6.15)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 29/86 (2006.01)	HO 1 L 29/86 F
HO 1 L 29/861 (2006.01)	HO 1 L 29/86 A
HO 1 L 33/00 (2006.01)	HO 1 L 29/91 F
	HO 1 L 33/00 A

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-54382 (P2001-54382)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成13年2月28日 (2001.2.28)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2002-261294 (P2002-261294A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成14年9月13日 (2002.9.13)	(73) 特許権者	500037942
審査請求日	平成16年11月2日 (2004.11.2)		太田 裕道
			神奈川県川崎市高津区千年1184 グラ ンドールB・202
		(74) 代理人	100108671
			弁理士 西 義之
		(72) 発明者	細野 秀雄
			神奈川県大和市下鶴間2786-4-21 2
		(72) 発明者	植田 和茂
			神奈川県相模原市東林間8-9-6グリー ンコア201
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明酸化物積層膜及び透明酸化物p-n接合ダイオードの作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

レーザーアブレーション法を用いて、雰囲気ガスとして 1×10^{-4} Pa ~ 100 Paの酸素ガスを容器内に導入し、基板温度を200 ~ 1000 として、4価の金属イオンをInサイトに20原子%以下置換した焼結体をターゲットとし、Inサイトの一部を4価の金属イオンで置換したn型CuInO₂層を透明基板上に成膜し、次いで、2価の金属イオンをInサイトに20原子%以下置換した焼結体をターゲットとし、Inサイトの一部を2価の金属イオンで置換したp型CuInO₂層をn型CuInO₂層上に成膜して積層膜を形成することを特徴とする透明酸化物積層膜の作製方法。

【請求項2】

4価の金属イオンがSn⁴⁺であり、2価の金属イオンが、Ca²⁺であることを特徴とする請求項1記載の透明酸化物積層膜の作製方法。

【請求項3】

請求項1又は2記載の方法において、透明基板として、ITO膜を表面に成膜したYSZ(111)基板を用い、p型CuInO₂層上にITO膜を成膜して積層膜を作製し、該積層膜を用いてメサ型構造デバイスを作製することを特徴とする透明酸化物p-n接合ダイオードの作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明酸化物積層膜の作製方法及び該方法を用いた400 の高温大気中でも安定に駆動させることができ、可視光に対する透明性が高い透明酸化物p-n接合ダイオードの作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

化合物半導体のp-n接合ダイオードは主に発光ダイオード(LED)やレーザーダイオード(LD)などの発光デバイスとして幅広く応用されている。GaNは青色発光ダイオードとして既に応用されているワイドバンドギャップ(3.3eV)半導体である。GaNの場合、Gaの一部をSiに変えることでn型伝導性が強くなり、Mgに置換することでp型伝導性が強くなること
10

【0003】

n型透明導電性酸化物として、ITO、ZnO:Al、SnO₂:Sb、Ga₂O₃などが知られている。いずれもワイドバンドギャップn型半導体であり、p型伝導は示さない。例えば、ZnOのZnの一部をAlで置換するとn型伝導性が強くなるが、Liで置換すると絶縁体に変化してしまう。

【0004】

CuAlO₂はデラフォサイト型と言われる構造を持つ結晶で、p型伝導を示す半導体であり、H.Kawazoeらにより発見され、報告された(Nature (London), vol.389, p.939 (1997)、特開平11-278834号公報)。バンドギャップは3.1eV以上であり、1 cm程度の抵抗率を持つ薄膜が得られている。また、CuGaO₂はデラフォサイト型と言われる構造を持つ結晶で、p型伝導を示す半導体である。これら透明p型半導体は、n型伝導を示さない。
20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記の様に、これまで、n型ないしp型を示す透明酸化物半導体は、知られていたが、同一結晶中でp型とn型の半導体特性が得られる透明酸化物が存在しなかったため、透明な酸化物p-nホモ接合ダイオードを形成することができなかつた。ホモ接合では、原理的に結晶格子間のミスマッチが存在しないために、格子歪のない良質な接合を形成することができる。
30

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の作製方法の対象である積層膜の透明導電性酸化物CuInO₂はデラフォサイト型と言われる構造を持つ結晶で、Inサイトの元素置換を施すことにより、容易にp型n型の半導体特性を制御できる半導体である。バンドギャップは3.5eV以上であり、 3×10^{-3} S/cm程度の抵抗率を持つ薄膜が得られる。

【0007】

本発明は、この透明酸化物であるn型CuInO₂とp型CuInO₂を積層した透明p-n接合からなる透明酸化物ダイオードの作製方法に関するものである。

【0008】

さらに、この透明酸化物ダイオードの製造方法として、透明基板上にn型CuInO₂を形成し、さらに、p型CuInO₂を積層して、本発明の透明酸化物ダイオードを作製するための透明酸化物積層膜の製造方法を提供する。
40

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の透明酸化物ダイオードの製造方法において、n型CuInO₂を形成する透明基板は、室温において可視光が良く透過するものであることが好ましい。波長380nm~800nmの可視光領域における光透過率は好ましくは50~100%であり、より好ましくは80~100%である。

【0010】

たとえば、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチルなどのプラスチック基板、石英ガラス、パイレックス(コーニング インコーポレーテッド登録商標)ガラスなどのガラス
50

基板、YSZ(111)面、サファイア(0001)面などの結晶基板などが挙げられるが、 CuInO_2 の成長プロセスに耐える熱的・化学的性質を有するものであることが必要である。ガラス基板や結晶性基板は、光透過率を高めるために、両面を光学研磨してあることが好ましい。

【0011】

n型およびp型 CuInO_2 層を積層する方法として、例えば、PLD法、スパッタリング法、CVD法、MBE法、真空蒸着法などを選ぶことができる。PLD法は CuInO_2 層を結晶性良く製造するのに適している一方、現状開発されている装置では、成膜面積が例えば、20mm径程度に限定される点で量産上の課題がある。もっとも、近年は6インチ径程度の面積に均一に成膜するPLD装置が市販され始めている。

【0012】

スパッタリング法は大面積成膜に適し、量産性の高い方法である一方、膜がプラズマに曝されるために CuInO_2 層の結晶性がPLD膜ほどには高めることができない。もっとも、近年はヘリコン・スパッタ装置、イオンビーム・スパッタ装置など、膜がプラズマに曝されない方式が市販されている。

【0013】

CVD法は、 CuInO_2 層を大面積で均質性良く成膜するのに優れた方法である一方、原料ガスに含まれる有機物等の不純物が CuInO_2 層中に混入しやすい。MBE法は、PLD法と同様に、 CuInO_2 層を結晶性良く製造するのに優れている方法であるが、成膜容器中に酸素ガスを導入する必要があるため、原料に金属を用いる場合、金属の表面が酸化されてしまい、分子線を作りにくいという問題がある。

【0014】

真空蒸着法は、最も簡便な成膜方法の一つであるが、大面積成膜が困難であり、 CuInO_2 の化学組成を制御しにくいという欠点がある。各成膜法にはそれぞれ特長があるので、好ましい特長に着眼して成膜法を選べばよい。

【0015】

また、成膜方法は基板材料によって制限されることがある。基板にプラスチック基板を用いる場合には、基板温度を、例えば、100 以上に上昇させると基板の変質が起こるので、変質が起こるよりも低い温度で成膜しなければならない。CVD法、MBE法など、原料の酸化反応を基板表面で進行させる必要のある方法は適していない。

【0016】

PLD法やスパッタリング法などは、プラスチック基板上にも CuInO_2 を成膜することができる。ただし、各層の結晶性を十分に高くすることができないので、光照射など、適当な方法によって結晶化を進行させてやるのが好ましい。例えば、KrFエキシマーレーザー光(波長248nm)などの紫外線を CuInO_2 層表面に照射し、結晶化を進めることが適当である。

【0017】

いずれの成膜方法においても、基板としてガラス基板や単結晶基板を用いる場合には、 CuInO_2 を成膜する際に、基板温度を、例えば、1000 まで上昇させることができるので、その温度範囲内で CuInO_2 層の結晶性を十分に高めることができる。 CuInO_2 層の成膜温度としては、200 ~ 1000 が好ましい。200 以下では結晶化が十分に進行せず、1000 以上では金属成分が気相中に蒸発してしまう。

【0018】

レーザーアブレーション用の光源としては CuInO_2 のバンドギャップより大きな光エネルギーを持つレーザー、例えば、KrFエキシマーレーザーやArFエキシマーレーザーを用いる。バンドギャップより小さな光エネルギーをもつレーザー光は、 CuInO_2 ターゲットに吸収されず、アブレーション現象を起こすことができない。

【0019】

バンドギャップより大きな光エネルギーを持つレーザー光は、 CuInO_2 ターゲットに吸収されてアブレーション現象を起こし、ターゲットに対向して配置した基板上にターゲット物質を堆積させることができる。もっとも、真空紫外光は大気中で酸素に吸収されてしまう

10

20

30

40

50

ので、光路を真空にする必要があって装置が複雑になり、管理が面倒になり、逆効果になる。この点、KrFエキシマー光は大気中の酸素に吸収されることが無く、十分に強い光が得られ、レーザー装置が広く市販されているので好適である。

【0020】

(p型CuInO₂の成長方法)

p型CuInO₂層を形成する際には、雰囲気ガスとして 1×10^{-4} Pa ~ 100Paの酸素ガスを容器内に導入する。 1×10^{-4} Pa以下では基板上に金属が析出して好ましくない。100Pa以上では、ターゲットにレーザー光を照射した際に形成されるブルームが小さくなり、効率よく成膜ができない。

【0021】

基板温度は200 ~ 1000 の範囲で選択することができる。200 以下ではp型CuInO₂相が十分に結晶化せず、電気伝導性を期待することができない。1000 以上では金属成分の蒸発が顕著になるため薄膜の形成が困難である。基板温度は、より好ましくは300 ~ 700 の範囲である。

10

【0022】

焼結体ターゲットとしては、2価の金属イオンをInサイトに0~20atomic%置換したものをを用いる。ホール濃度はMg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺などの2価の金属イオンの置換率で制御できる。中でも、Ca²⁺を用いた場合にホール濃度の制御性が良好である。ターゲットは十分に緻密であることが好ましい。

【0023】

レーザーの光量は成膜速度を介してCuInO₂層の結晶性、組成、粒構造、表面平坦性、透明導電性に影響を与えるため、適当な値に選ばなくてはならない。この光量は装置依存の数値であるが、実施例に記載したPLD装置の場合、 $1 \sim 10$ J/cm²の範囲に選べば透明なp型半導体膜が得られた。

20

【0024】

(n型CuInO₂の成長方法)

n型CuInO₂層を形成する際には、雰囲気ガスとして 1×10^{-4} Pa ~ 100Paの酸素ガスを容器内に導入する。 1×10^{-4} Pa以下では基板上に金属が析出して好ましくない。100Pa以上では、ターゲットにレーザー光を照射した際に形成されるブルームが小さくなり、効率よく成膜ができない。

30

【0025】

基板温度は200 ~ 1000 の範囲で選択することができる。200 以下ではn型CuInO₂相が十分に結晶化せず、電気伝導性を期待することができない。1000 以上では金属成分の蒸発が顕著になるため薄膜の形成が困難である。基板温度は、より好ましくは300 ~ 700 の範囲である。

【0026】

焼結体ターゲットとしては、4価の金属イオンをInサイトに0~20atomic%置換したものをを用いる。キャリア電子濃度はTi⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺などの4価の金属イオンの置換率で制御できる。中でも、Sn⁴⁺を用いた場合に電子濃度の制御性が良好である。ターゲットは十分に緻密であることが好ましい。

40

【0027】

レーザーの光量は成膜速度を介してCuInO₂層の結晶性、組成、粒構造、表面平坦性、透明導電性に影響を与えるため、適当な値に選ばなくてはならない。この光量は装置依存の数値であるが、実施例に記載したPLD装置の場合、 $1 \sim 10$ J/cm²の範囲に選べば透明なn型半導体膜が得られた。

【0028】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

参考例 1 (p型伝導性CuInO₂薄膜の作製)

Cu(In_{1-x}Ca_x)O₂ (x=0.07)焼結体をターゲットとして用いた。この焼結体ターゲットをPLD

50

チャンパー内に導入し、チャンパー内を 5×10^{-7} Paの真空状態にした。次に、サファイア(0001)基板をターゲットに対向した25mm上方にセットした。基板温度を450 に設定し、雰囲気ガスとして酸素ガスを1.0Pa導入した。

【0029】

KrFエキシマレーザー光(波長248nm)をレンズにより集光し、1パルスのエネルギー密度が 3.5 J/cm^2 となるように $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_2$ ($x=0.07$)焼結体ターゲット表面に照射して成膜を行った。パルスレーザー照射の繰り返し周波数は20Hzとした。 CuInO_2 薄膜の膜厚が170nmとなったところで成膜を中断し、室温まで冷却後、薄膜を大気中に取り出した。

【0030】

作製した薄膜のXRD測定を行ったところ、結晶性の回折ピークが見られた。すべての回折ピークは CuInO_2 または基板のサファイアに帰属されたことから、作製した薄膜は単一相の CuInO_2 であることが分かった。また室温でゼーベック係数を測定したところ、 $+480 \mu\text{V/K}$ であった。この符号が正であることから作製した CuInO_2 がp型半導体であることが明らかになった。

10

【0031】

さらに、室温における導電率を測定したところ、 $2.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ という値が得られた。作製したp型 CuInO_2 薄膜の光透過スペクトルを測定したところ、波長400nm、500nmにおける透過率はそれぞれ50%、70%であった。なお、光学バンドギャップは3.9eVと見積もられた。

。

【0032】

参考例2 (n型伝導性 CuInO_2 薄膜の作製)

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_2$ ($x=0.05$)焼結体をターゲットとして用いた。この焼結体ターゲットをPLDチャンパー内に導入し、チャンパー内を 5×10^{-7} Paの真空状態にした。次に、サファイア(0001)基板をターゲットに対向した25mm上方にセットした。基板温度を450 に設定し、雰囲気ガスとして酸素ガスを1.4Pa導入した。

20

【0033】

KrFエキシマレーザー光(波長248nm)をレンズを用いて集光し、1パルスのエネルギー密度が 3.5 J/cm^2 となるように $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_2$ ($x=0.05$)焼結体ターゲット表面に照射して成膜を行った。パルスレーザー照射の繰り返し周波数は20Hzとした。 CuInO_2 薄膜の膜厚が200nmとなったところで成膜を中断し、室温まで冷却後、薄膜を大気中に取り出した。

30

【0034】

作製した薄膜のXRD測定を行ったところ、結晶性の回折ピークが見られた。すべての回折ピークは CuInO_2 または基板のサファイアに帰属されたことから、単一相の CuInO_2 であることが分かった。また室温でゼーベック係数を測定したところ、 $-50 \mu\text{V/K}$ であった。この符号が負であることから作製した CuInO_2 がn型半導体であることが明らかになった。

【0035】

さらに、室温における導電率を測定したところ、 $3.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ という値が得られた。p型 CuInO_2 薄膜の光透過スペクトルを測定したところ、波長400nm、500nmにおける透過率はそれぞれ50%、70%であった。なお光学バンドギャップは3.9eVと見積もられた。

【0036】

実施例1 (積層膜の作製)

SnO_2 を10wt%含有した In_2O_3 (以下ITO)焼結体、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_2$ 焼結体、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_2$ 焼結体をターゲットとして用いた。これらの焼結体ターゲットをPLDチャンパー内に導入し、チャンパー内を 5×10^{-7} Paの真空状態にした。

40

【0037】

次に、原子ステップが見えるほど平坦化されたYSZ(111)基板をターゲットに対向した25mm上方にセットした。雰囲気ガスとして酸素ガスを 2×10^{-3} Pa導入した。基板を900 に加熱した後、石英ガラス窓を通してKrF(248nm)エキシマレーザーパルスをITOターゲット表面に1パルスのエネルギー密度が 6 J/cm^2 となるように照射して成膜を行った。ITO薄膜の膜厚が500nmとなったところでレーザーを止め、基板温度を450 に設定し、酸素ガスを1.4Pa

50

導入した。

【0038】

次に、n型CuInO₂薄膜を1パルスのエネルギー密度が3.5J/cm²となるようにして成膜を行った。n型CuInO₂薄膜の膜厚が400nmとなったところでレーザー照射を中断し、酸素ガスを1.0Pa導入した。

【0039】

次に、p型CuInO₂薄膜を1パルスのエネルギー密度が3.5J/cm²となるようにして成膜を行った。p型CuInO₂薄膜の膜厚が400nmとなったところでレーザー照射を中断し、基板温度を300℃に設定し酸素ガスを2×10⁻³Pa導入した。

【0040】

次に、ITO薄膜を1パルスのエネルギー密度が6J/cm²となるようにして成膜を行った。ITO薄膜の膜厚が200nmとなったところでレーザー照射を中断し、積層膜を大気中に取り出した。

【0041】

実施例2

(メサ型構造の作製)

実施例1で作製した上記の積層膜の表面に市販のフォトレジスト(AZ製P4620)を厚みが5μmとなるようにスピニング(2000r.p.m.、20s)し、90℃で30min乾燥させた。次に、直径500μmの円型のフォトマスクを通して紫外光を照射(20mW、10s)し、市販の現像液(AZ製400Kデベロッパ)に浸してパターンを形成した。この状態ではパターンの密着性、エッチング耐性が不十分であるため大気中で110℃、30min、次いで200℃、1hの加熱処理を行った。

【0042】

(反応性イオンエッチング)

Arガスを用いてRIEによりメサ型構造の素子を作製した。正電極であるITO層をガス圧4.5Pa、RF出力250Wでエッチングした。引き続きp-CuInO₂層、n-CuInO₂層、負電極ITO層をArガスを用いて、ガス圧4.5Pa、RF出力250Wでエッチングした。この時、負電極ITO層は200nmエッチングした。

【0043】

(整流特性)

上記メサ型構造デバイスの正電極ITO部分および負電極ITO上にW製の探針を接触させ、電流を流したところ、印加電圧+0.3V以上で急激に電流値が増加した。また、負の電圧を印加した場合には電流が流れなかった。p-n接合ダイオードの特性である。

【0044】

【発明の効果】

本発明の方法で作製した透明酸化物ダイオードは、高温大気中においても安定に駆動させることができ、可視光に対する透明性が高い。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 太田 裕道
神奈川県川崎市高津区千年1184 グランドールB - 202
- (72)発明者 平野 正浩
東京都世田谷区松原5 - 5 - 6

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開平11 - 278834 (JP, A)
特開2000 - 227769 (JP, A)
特開2000 - 228516 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 29/86
H01L 29/861
H01L 33/00