

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-91253
(P2004-91253A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 3 0 B 29/16	C 3 0 B 29/16	4 G 0 7 7
H 0 1 L 21/363	H 0 1 L 21/363	5 F 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2002-254050 (P2002-254050)	(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成14年8月30日 (2002.8.30)	(71) 出願人	500037942 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	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

最終頁に続く

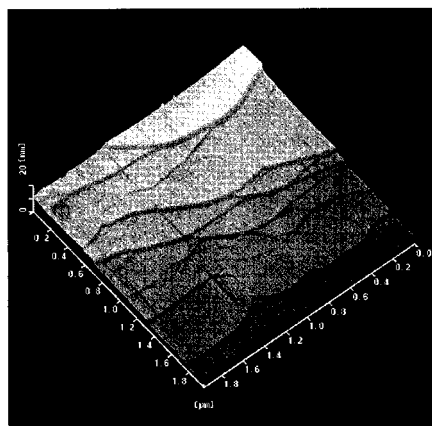
(54) 【発明の名称】 超平坦 p 型酸化物半導体 Ni O 単結晶薄膜

(57) 【要約】

【課題】従来のNiO薄膜は、多結晶体の集合体であり、表面の凹凸が大きい。そのため、例えば、NiO多結晶薄膜上にZnO薄膜を成長させても、ZnOの結晶性が悪くなり、ヘテロ接合を製造することができないという問題があった。

【構成】気相成長法により成膜した多結晶p型酸化物NiO薄膜をアニールして単結晶としたことを特徴とするp型酸化物半導体NiO単結晶薄膜。原子レベルで平坦なテラスとサブナノメータ(nm)のステップから構成されている。室温の導電率が 10^{-4} S/cm以上であり、アクセプターとして含有させるLiの濃度を30at%以下で変化させることにより導電率を制御できる。基板温度を100以下に保持し、気相成長法により、耐熱性単結晶基板上に多結晶p型酸化物NiO薄膜を成膜し、次いで、600~1500でアニールして単結晶とする。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気相成長法により成膜した多結晶 p 型酸化物 NiO 薄膜をアニールして単結晶としたことを特徴とする p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜。

【請求項 2】

原子レベルで平坦なテラスとサブナノメータ (nm) のステップから構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜。

【請求項 3】

アクセプターとして Li を 30 at % 以下含有することを特徴とする請求項 1 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜。

10

【請求項 4】

室温の導電率が 10^{-4} S/cm 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜。

【請求項 5】

基板温度を 100 以下に保持し、気相成長法により、耐熱性単結晶基板上に多結晶 p 型酸化物 NiO 薄膜を成膜し、次いで、600 ~ 1500 でアニールして単結晶とすることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜の製造方法。

【請求項 6】

気相成長法におけるターゲットとして Li を含有する NiO 焼結体を用いることを特徴とする請求項 5 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜の製造方法。

20

【請求項 7】

耐熱性単結晶基板として YSZ (イットリア安定化ジルコニア) を用いることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機 EL ディスプレイ等の表示デバイス等のホール注入電極や、発光ダイオード (LED)、レーザーダイオード (LD)、紫外線検出器の p 型層として使用できる p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜とその製造方法に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

NiO は反強磁性金属単結晶基板として磁気素子 (特開平 10 - 36956 号公報) や高密度磁気記録媒体用の配向性下地膜 (特開平 7 - 97296 号公報、特開平 9 - 125233 号公報) として用いられることが知られている。また、発光ダイオードやレーザーダイオード (LD) などの透光性接触部として用いることが知られている (特開平 2001 - 7398 号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

NiO は p 型酸化物半導体の一つであり、例えば、n 型酸化物半導体 ZnO と組み合わせたヘテロ接合 LED が提案されているが、従来の NiO 薄膜は、多結晶体の集合体であり、表面の凹凸が大きい。そのため、例えば、NiO 多結晶薄膜上に ZnO 薄膜を成長させても、ZnO の結晶性が悪くなり、ヘテロ接合を製造することができないという問題があった。

40

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜、特に表面が原子オーダーで平坦な p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜およびその製造方法を提供する。

【0005】

すなわち、本発明は以下のものである。

50

(1) 気相成長法により成膜した多結晶 p 型酸化物 NiO 薄膜をアニールして単結晶としたことを特徴とする p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜。

(2) 表面が原子レベルで平坦なテラスとサブナノメータ (nm) のステップから構成されていることを特徴とする上記 (1) 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜。

(3) アクセプターとして Li を 30 at% 以下含有することを特徴とする上記 (1) 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜。

(4) 室温の導電率が 10^{-4} S/cm 以上であることを特徴とする上記 (1) 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜。

【0006】

(5) 基板温度を 100 以下に保持し、気相成長法により、耐熱性単結晶基板上に多結晶 p 型酸化物 NiO 薄膜を成膜し、次いで、600 ~ 1500 でアニールして単結晶とすることを特徴とする上記 (1) ないし (4) のいずれかに記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜の製造方法。 10

(6) 気相成長法におけるターゲットとして Li を含有する NiO 焼結体を用いることを特徴とする上記 (5) 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜の製造方法。

(7) 耐熱性単結晶基板として YSZ (イットリア安定化ジルコニア) を用いることを特徴とする上記 (5) 又は (6) 記載の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜の製造方法。

【0007】

本発明の超平坦 p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜は、薄膜表面が原子オーダーで平坦であるので、例えば、LED または LD 用の結晶材料を結晶性良く堆積させることができ、自らがホール注入電極の役割をする。 20

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜の基板には、耐熱性単結晶である、酸化物単結晶基板、Si 基板、SiC 基板、CaF₂ 基板などを用いる。酸化物単結晶基板には、例えば、YSZ (イットリア安定化ジルコニア)、サファイア、MgO、ZnO などがある。これらの基板の表面平均二乗粗さ Rms は、1.0 nm 以下のものを用いることが好ましい。Rms は原子間力顕微鏡で、例えば、1 μm 角を走査することによって算出できる。

【0009】

基板の表面は、通常、その製造工程における光学研磨による研磨痕があり、結晶そのものにもダメージが入っている。このような基板を大気中もしくは真空中で 1000 以上に加熱することによって表面拡散を起こさせ超平坦化した表面が得られる。超平坦化した酸化物単結晶基板の表面には結晶構造を反映した構造が現れる。すなわち、数 100 nm 程度の幅を持つテラスとサブナノメータ (nm) 程度の高さを持つステップからなる構造で、一般に原子状に平坦化された構造と呼ばれる。 30

【0010】

テラス部分は平面状に配列した原子からなり、若干存在する欠陥の存在を無視すれば、完全に平坦化された表面である。ステップの存在により、試料全体で完全平坦化された表面とはならない。この構造を平均二乗粗さ測定方法による粗さ Rms で表現すれば、Rms は 1.0 nm 以下のものである。Rms は、例えば、原子間力顕微鏡で、例えば、1 μm 角の範囲を走査することによって算出した値である。 40

【0011】

Si 基板、SiC 基板も酸化物単結晶基板と同様な加熱処理や化学的エッチングを用いて表面 Rms が 1.0 nm 以下のものを用いなければならない。Rms が大きい、表面の荒れた基板には、超平坦 p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜を形成することができない。

【0012】

これらの超平坦化基板の上に p 型酸化物半導体 NiO 単結晶薄膜を成膜する。成膜方法には、パルス・レーザー蒸着法、スパッタリング法、CVD 法、MO-CVD 法、MBE 法などを用いることができる。成膜上、最も重要なパラメーターは基板温度である。成膜時 50

の基板温度は100以下でなければならない。100を超える場合には、p型酸化物半導体NiO薄膜の組成ずれや粒成長が起こりやすくなり平坦化が阻害される。真空チャンバー内から薄膜を取り出す際に結露が生じるため、下限温度は0である。成膜時の基板温度はより好ましくは10~50である。

【0013】

これにより、表面が原子オーダーで平坦なp型酸化物半導体NiO薄膜が得られる。原子オーダーで平坦という概念は、単結晶基板を用いる場合には、表面が原子レベルで平坦なテラスと分子層ステップから構成されていることを言い、厳密にいうと表面粗さでは定義できないが、平均二乗粗さ測定方法による粗さが1nm以下、より好ましくは、0.5nm以下である。

10

【0014】

基板温度が100以下で成膜したp型酸化物半導体NiO薄膜は三次元的に堆積された粒子が観察されるのみで、原子レベルで平坦なテラスと分子層ステップの構造は見られないが、これを高温でアニールしてp型酸化物半導体NiO単結晶薄膜を製造する。アニール温度は600~1500が好ましい。600未満では原子が十分に薄膜表面でマイグレーションすることができず、p型酸化物半導体NiO単結晶薄膜は得られない。また1500を超える高温ではほとんどの基板材料と該NiO薄膜の化学反応が起こるために好ましくない。

【0015】

当該NiO単結晶薄膜の導電率はアクセプターであるLiの濃度を変化させることにより制御することができる。例えば、Liを全く加えない場合には 10^{-4} S/cmの導電率を示すが、Liを10at%ドーピングすることにより、導電率は0.3 S/cmになる。ドーピングは、焼結体ターゲット中のLi濃度を変化させることにより制御できる。アクセプターとしてのLi濃度は30at%以下でなくてはならない。30at%を越えるLiをドーピングするとNiOではない化合物であるLiNiO₂に変化してしまうからである。

20

【0016】

また、600以上でアニールする場合、NiO薄膜中に添加したLiイオンなどが蒸発しやすい。こうしたLiイオンの蒸発を防ぐためには、NiO薄膜表面を、YSZ単結晶基板などで覆うことが好ましい。アニール中の雰囲気は大気または酸素ガスが好ましい。真空中や不活性ガス中ではLiイオンの蒸発が起こりやすいためである。

30

【0017】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を説明する。

(実施例1)

YSZ単結晶基板(111)面(明浄金属(株)社製、10mm角)を大気中1350に加熱して、原子状平坦面を作製した。レーザー・アブレーション用超高真空容器(入江工研(株)社製)に、このYSZ単結晶基板を設置して温度を室温に保持した。容器中に 3×10^{-3} Paの酸素ガスを導入し、KrFエキシマーレーザー光(ラムダ・フィジクス(株)社製レーザー発光装置)を10at% Liを含有するNiO焼結体ターゲットに照射、ターゲットから30mm離して対向させた基板上にNiO:Li薄膜を堆積させた。膜厚は300nmとした。次に、作製したNiO:Li薄膜を真空容器から取り出し、アニール中のLi成分の蒸発を防ぐため当該薄膜上にYSZ単結晶板を乗せて薄膜表面を覆い、大気中、1300で30分間アニールした後、室温まで冷却した。

40

【0018】

アニール後の薄膜の光電子分光により測定したLi含有量は単位体積当たり原子数で 1×10^{20} cm⁻³であった。X線回折装置(理学電機製:ATX-G)により、試料の回折パターンを測定した。図1にXRDパターンを示す。YSZ(111)基板上にNiO(111)が強く配向して成長していることが分かる。またNiO(111)回折ピーク周辺に見られる小さな回折ピークはペンデル縞と呼ばれる等厚干渉縞であり、薄膜

50

表面が原子レベルで平坦であることを示している。

【 0 0 1 9 】

4端子法により測定した導電率は0.3 S/cmであり、室温におけるゼーベック係数（Seebeck係数）は+0.6 mV/Kであった。p型酸化物半導体と言える。図2に、得られた薄膜表面の原子間力顕微鏡像を示す。原子レベルで平坦なテラスとステップからなる超平坦構造が観察された。原子間力顕微鏡を用いて1 μm角の範囲を走査して求めた表面の平均二乗粗さRms値は1 nmであった。

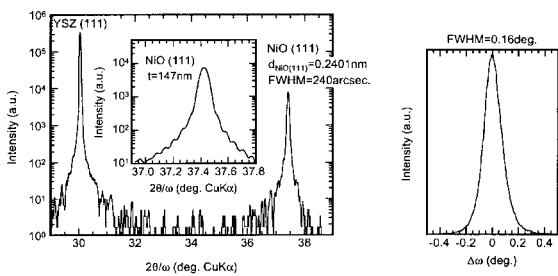
【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、実施例 1 で製造した NiO 単結晶薄膜の XRD パターンを示すグラフである。

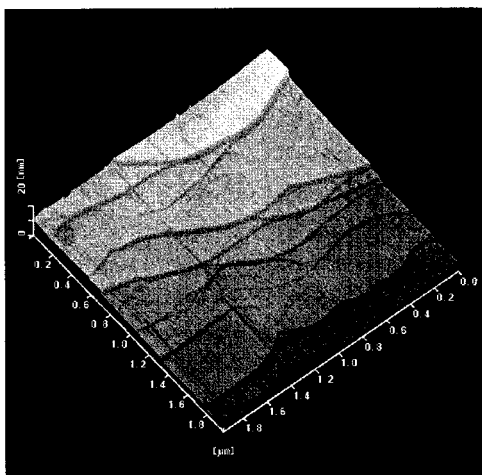
【 図 2 】 図 2 は、実施例 1 で製造した NiO 単結晶薄膜の微細表面構造を示す原子間力顕微鏡像により示す図面代用写真である。

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 神谷 利夫

神奈川県川崎市高津区溝口 2 - 2 3 - 5 モナーク溝の口 I I I 2 0 7 号

(72)発明者 平野 正浩

東京都世田谷区松原 5 - 5 - 6

Fターム(参考) 4G077 AA03 BB10 DA03 EA07 ED06 EE03 FE03 FE07 FE11 FE19
HA02 HA20 SA04
5F103 AA10 BB22 BB27 DD30 GG01 HH10 JJ01 KK05 LL02 LL03
LL20 RR06