

(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2004-119525
(P2004-119525A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int. Cl.⁷
H01L 31/10

F I
H01L 31/10

テーマコード(参考)
5FO49

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-278214 (P2002-278214)	(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9月24日(2002.9.24)	(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	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	細野 秀雄 神奈川県大和市下鶴間2786-4-21 2

最終頁に続く

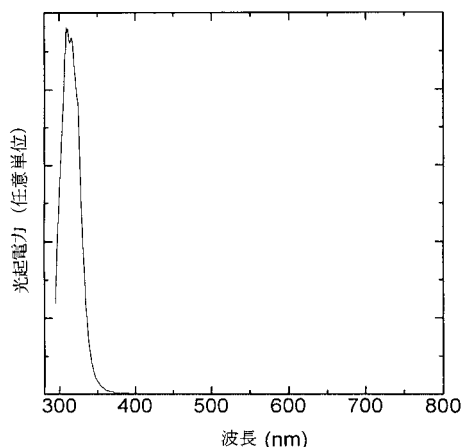
(54) 【発明の名称】 酸化物半導体PN接合デバイス

(57) 【要約】

【課題】 紫外光検出用デバイス材料として用いられているGaNは、可視光及び紫外域に光感度を有するために、該デバイスでは、光フィルターを用いて不要光を取り除き、特定波長を有する紫外光のみをGaN検出器に入射する必要がある。

【構成】 ITO単結晶膜上にエピタキシャル成長したn型電気伝導を示す $Zn_xMg_{1-x}O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) 単結晶薄膜、該 $Zn_xMg_{1-x}O$ 単結晶薄膜上に多結晶又はアモルファス膜として堆積されアニールによりエピタキシャル成長したp型電気伝導を示すLiイオンを含むNiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 膜とからなるPN接合デバイス及びITO膜上に堆積されたn型電気伝導を示すアモルファス $InGaO_3(ZnO)_m$ (mは1以上50未満の整数) 薄膜、該 $InGaO_3(ZnO)_m$ 上に堆積されたp型電気伝導を示すアモルファスNiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜とからなるPN接合デバイス。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化物半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスであって、ITO単結晶膜上にエピタキシャル成長したn型電気伝導を示す $Zn_x Mg_{1-x} O$ （ただし、 $0.7 < x < 1$ ）単結晶薄膜、該 $Zn_x Mg_{1-x} O$ 単結晶薄膜上に多結晶又はアモルファス膜として堆積されアニールによりエピタキシャル成長したp型電気伝導を示すLiイオンを含むNiO薄膜とからなり、該 $Zn_x Mg_{1-x} O$ 単結晶薄膜と該Liイオンを含むNiO薄膜とがヘテロエピタキシャル界面を形成していることを特徴とするPN接合デバイス。

【請求項 2】

酸化物半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスであって、ITO単結晶膜上にエピタキシャル成長したn型電気伝導を示す $Zn_x Mg_{1-x} O$ （ただし、 $0.7 < x < 1$ ）単結晶薄膜、該 $Zn_x Mg_{1-x} O$ 単結晶薄膜上に多結晶又はアモルファス膜として堆積されアニールによりエピタキシャル成長したp型電気伝導を示す $ZnRh_2O_4$ 膜とからなり、該 $Zn_x Mg_{1-x} O$ 単結晶薄膜と該 $ZnRh_2O_4$ 膜とがヘテロエピタキシャル界面を形成していることを特徴とするPN接合デバイス。

【請求項 3】

酸化物半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスであって、ITO膜上に堆積されたn型電気伝導を示すアモルファス $InGaO_3 (ZnO)_m$ （mは1以上50未満の整数）薄膜、該 $InGaO_3 (ZnO)_m$ 上に堆積されたp型電気伝導を示すアモルファスNiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜とからなり、該アモルファス $InGaO_3 (ZnO)_m$ （mは1以上50未満の整数）薄膜と該アモルファスNiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜とがヘテロ界面を形成していることを特徴とするPN接合デバイス。

【請求項 4】

酸化物半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスの製造方法であって、ITO単結晶膜上に $Zn_x Mg_{1-x} O$ 単結晶薄膜をエピタキシャル成長させ、該 $Zn_x Mg_{1-x} O$ （ただし、 $0.7 < x < 1$ ）単結晶薄膜上にLiイオンを含む多結晶又はアモルファスNiO薄膜を堆積させ、600以上の温度でアニールしてエピタキシャル成長させることにより、該 $Zn_x Mg_{1-x} O$ 単結晶薄膜と該NiO薄膜とのヘテロエピタキシャル界面を形成することを特徴とする請求項1記載のPN接合デバイスの製造方法。

【請求項 5】

酸化物半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスの製造方法であって、ITO単結晶膜上に $Zn_x Mg_{1-x} O$ （ただし、 $0.7 < x < 1$ ）単結晶薄膜をエピタキシャル成長させ、該 $Zn_x Mg_{1-x} O$ 単結晶薄膜上に多結晶又はアモルファス $ZnRh_2O_4$ 膜を堆積させ、600以上の温度でアニールしてエピタキシャル成長させることにより、該 $Zn_x Mg_{1-x} O$ 単結晶薄膜と該 $ZnRh_2O_4$ 膜とのヘテロエピタキシャル界面を形成することを特徴とする請求項2記載のPN接合デバイスの製造方法。

【請求項 6】

酸化物半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスの製造方法であって、ITO膜上にアモルファス $InGaO_3 (ZnO)_m$ （mは1以上50未満の整数）薄膜を堆積させ、該 $InGaO_3 (ZnO)_m$ 薄膜上にアモルファスNiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜を堆積させ、該 $InGaO_3 (ZnO)_m$ 薄膜と該NiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜とのヘテロ界面を形成することを特徴とする請求項3記載のPN接合デバイスの製造方法。

【請求項 7】

請求項1乃至3のいずれかに記載のPN接合デバイスを用いた紫外波長域に選択的な感度を有する光検出器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、PN接合デバイス、特に特定波長の紫外線に感度を有する紫外光センサー、太陽電池などに使用できる酸化物半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスとその

製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

Si、Geなどの単体元素半導体、GaAs、InP、GaNなどの化合物半導体を用いたPN接合は、固体電子デバイス及び固体光電子デバイスとして広く実用化されている。電子デバイスとしては、バイポーラトランジスタ、整流ダイオードデバイスなどに使われている。一方、光電子デバイスとしては、半導体レーザー、発光ダイオード、光検出素子、太陽電池などに使われている。これらのデバイスでは、同種の化合物から構成されるホモPN接合が使われことが多いが、半導体レーザー、発光ダイオードなどでは、異種の化合物から構成されるヘテロPN接合が使われている。

10

【0003】

光電子デバイスに関しては、広い波長域で機能するデバイスが要求されているが、一つの材料でその要求に応えるのは原理的に不可能で、波長に応じて、異なる材料が使われている。しかし、特に、紫外波長域に対しては、十分に機能するデバイスが開発されていない。また、これらのPN接合を形成する材料、特に化合物半導体材料は、化学的、熱的に不安定なものが多く、また、環境的に有害であったり、資源的に枯渇の恐れのあるものが多い。こうした、半導体材料を用いたPN接合デバイスの有する課題のいくつかは、酸化物半導体材料を用いることにより解決することができる。

【0004】

1997年に、CuAlO₂を用いて、最初のp型電気伝導性を有する酸化物が開発されて以来（非特許文献1）、酸化物を用いたPN接合の開発が行なわれ、本発明者らは、n-ZnO/p-SrCu₂O₂のヘテロPN接合を開発して紫外発光ダイオードを実現した（非特許文献2、特許文献1）。また、n-ZnO/p-NiOのヘテロPN接合を用いた発光ダイオードを開発し、特許出願している（太田ら 特願2002-70165）さらに、CuInO₂を用いたホモ接合を開発している（非特許文献3）。

20

【0005】

【特許文献1】

特開2001-210864号公報（WO0156088号公報）

【0006】

【非特許文献1】

川副 他、Nature、389、939、1997

30

【非特許文献2】

太田ら Appl. Phys. Lett. 76, 2740 (2000)

【非特許文献3】

柳 他 Solid State Communication 121, 15 (2002)

【0007】

これまでに開発されてきた酸化物半導体を用いたPN接合デバイスは、整流ダイオード、発光素子、太陽電池として機能するものの、化合物半導体材料を用いたPN接合デバイスに比較して、現状では、発光効率が低いなど、デバイス特性が悪いので、デバイス特性の向上を図る必要がある。しかし、化合物半導体化合物に比した酸化物半導体の持つ材料特性に基づき、酸化物半導体を用いたPN接合デバイスは、化学的に安定で、耐高温度性に優れ、環境負荷が少ないなど、本来的な長所を有している。さらに、短波長光領域で機能する光電子デバイスに限って見れば、酸化物半導体を用いたPN接合デバイスは、化合物半導体PN接合デバイスの特性を凌駕する大きな可能性をもっていると見なすことができる。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

特定波長の紫外線、特に、UV-Bと呼ばれる波長320nm～280nmの紫外線が、皮膚ガンや白内障の原因となるなど、人体に有害であることが指摘されて以来、その波長

50

に感度をもつ紫外光検出器が実用化され始めた。現在は、そうした紫外光検出用デバイス材料として、GaNが用いられている。GaNは、可視光及び紫外域に光感度を有するために、該デバイスでは、光フィルターを用いて不要光を取り除き、特定波長を有する紫外光のみをGaN検出器に入射する必要がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、p型伝導性酸化半導体化合物とn型伝導性と紫外光感度を有する $Zn_{1-x}Mg_xO$ 化合物から構成するPN接合デバイス及びその製造方法を提供する。

【0010】

すなわち、本発明は以下のものである。

10

(1) 酸化半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスであって、ITO単結晶膜上にエピタキシャル成長したn型電気伝導を示す $Zn_xMg_{1-x}O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) 単結晶薄膜、該 $Zn_xMg_{1-x}O$ 単結晶薄膜上に多結晶又はアモルファス膜として堆積されアニールによりエピタキシャル成長したp型電気伝導を示すLiイオンを含むNiO薄膜とからなり、該 $Zn_xMg_{1-x}O$ 単結晶薄膜と該Liイオンを含むNiO薄膜とがヘテロエピタキシャル界面を形成していることを特徴とするPN接合デバイス。

【0011】

(2) 酸化半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスであって、ITO単結晶膜上にエピタキシャル成長したn型電気伝導を示す $Zn_xMg_{1-x}O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) 単結晶薄膜、該 $Zn_xMg_{1-x}O$ 単結晶薄膜上に多結晶又はアモルファス膜として堆積されアニールによりエピタキシャル成長したp型電気伝導を示す $ZnRh_2O_4$ 膜とからなり、該 $Zn_xMg_{1-x}O$ 単結晶薄膜と該 $ZnRh_2O_4$ 膜とがヘテロエピタキシャル界面を形成していることを特徴とするPN接合デバイス。

20

【0012】

(3) 酸化半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスであって、ITO膜上に堆積されたn型電気伝導を示すアモルファス $InGaO_3(ZnO)_m$ (mは1以上50未満の整数) 薄膜、該 $InGaO_3(ZnO)_m$ 上に堆積されたp型電気伝導を示すアモルファスNiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜とからなり、該アモルファス $InGaO_3(ZnO)_m$ (mは1以上50未満の整数) 薄膜と該アモルファスNiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜とがヘテロ界面を形成していることを特徴とするPN接合デバイス。

30

【0013】

(4) 酸化半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスの製造方法であって、ITO単結晶膜上に $Zn_xMg_{1-x}O$ 単結晶薄膜をエピタキシャル成長させ、該 $Zn_xMg_{1-x}O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) 単結晶薄膜上にLiイオンを含む多結晶又はアモルファスNiO薄膜を堆積させ、600以上の温度でアニールしてエピタキシャル成長させることにより、該 $Zn_xMg_{1-x}O$ 単結晶薄膜と該NiO薄膜とのヘテロエピタキシャル界面を形成することを特徴とする上記(1)のPN接合デバイスの製造方法。

【0014】

(5) 酸化半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスの製造方法であって、ITO単結晶膜上に $Zn_xMg_{1-x}O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) 単結晶薄膜をエピタキシャル成長させ、該 $Zn_xMg_{1-x}O$ 単結晶薄膜上に多結晶又はアモルファス $ZnRh_2O_4$ 薄膜を堆積させ、600以上の温度でアニールしてエピタキシャル成長させることにより、該 $Zn_xMg_{1-x}O$ 単結晶薄膜と該 $ZnRh_2O_4$ 薄膜とのヘテロエピタキシャル界面を形成することを特徴とする上記(2)のPN接合デバイスの製造方法。

40

【0015】

(6) 酸化半導体化合物薄膜から構成されるPN接合デバイスの製造方法であって、ITO膜上にアモルファス $InGaO_3(ZnO)_m$ (mは1以上50未満の整数) 薄膜を堆積させ、該 $InGaO_3(ZnO)_m$ 薄膜上にアモルファスNiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜を堆積させ、該 $InGaO_3(ZnO)_m$ 薄膜と該NiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$

50

薄膜とのヘテロ界面を形成することを特徴とする請求項3記載のPN接合デバイスの製造方法。

(7)上記(1)乃至3のいずれかのPN接合デバイスを用いた紫外波長域に選択的な感度を有する光検出器。

【0016】

既に実用化されているGaNのUV検出器は、GaNにショットキー金属を蒸着した、いわゆるショットキー接合が使われている。しかし、金属と $Zn_xMg_{1-x}O$ ($0.7 < x < 1$)の接合界面に、 $Zn_xMg_{1-x}O$ ($0.7 < x < 1$)の酸素欠陥などの界面エネルギー準位が形成されることにより、金属電極は、オーム性接触となること、さらに、AuやPtなどのショットキー金属の仕事関数と $Zn_xMg_{1-x}O$ ($0.7 < x < 1$)のフェルミエネルギーとの差異が小さい($\sim 0.3 eV$)のために、 $Zn_xMg_{1-x}O$ ($0.7 < x < 1$)では、金属ショットキー接合を形成することが困難である。したがって、 $Zn_xMg_{1-x}O$ ($0.7 < x < 1$)では、金属ショットキー接合に代わって、光検出機能を有するPN接合を作製する必要がある。

10

【0017】

本発明の紫外波長域に感度を有する光検出器では、 $Zn_xMg_{1-x}O$ ($0.7 < x < 1$)層で紫外光が吸収され、PN接合部に光誘起キャリア(電子ホール対)が形成される。生じた電子ホール対は、PN接合部に生じる内部電界により分離され、n電極とp電極間に光起電力が生じる。

【0018】

光起電力は照射される紫外線強度に比例するので、該PN接合デバイスを紫外線光検出器として用いることができる。また、光感度は、紫外線波長に対して鋭い選択性を有しているので、カラーフィルターなど余分の光を除く素子を使用しなくても、特定波長の紫外線のみを検出することができる。吸収される紫外線の波長、すなわち光感度スペクトルを、組成パラメータxの値により制御することができる。 ZnO と MgO は、お互いの結晶構造が異なるために、 $Zn_xMg_{1-x}O$ におけるxの値が0.7未満では、すなわち、Znに対するMgの量が30%を越えると、均一で良質な混晶を得る事ができない。

20

【0019】

また、エピタキシャル薄膜から構成されるPN接合の方が、アモルファス薄膜から構成されるPN接合に比べて、各波長における紫外線検出感度が高い。しかし、紫外線照射により発生する電流は、受光面の面積に比例するので、受光面が大きくても良い場合には、低コストで製造できるアモルファス膜から構成されるPN接合が適している。

30

【0020】

【発明の実施の形態】

まず、エピタキシャル薄膜から構成されるPN接合の形成の場合の実施の形態について以下に詳細に説明する。

(基板)

本発明のPN接合デバイスで用いる酸化物半導体薄膜によってエピタキシャルPN接合を形成するための基板には、耐熱性があり、透明な酸化物単結晶基板、例えば、YSZ(イットリア安定化ジルコニア)、サファイア、 MgO 、 ZnO などを用いる。中でも、ITOと格子定数が近く、該化合物と1400以下の温度では化学反応しないYSZが、最も好ましい。また、基板は検出する紫外線に対して透明であることが必要である。これらの基板の表面平均二乗粗さ Rms は、1.0nm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。

40

【0021】

YSZなどの酸化物単結晶基板を、大気中又は真空中で1000以上に加熱することによって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100nm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。

50

【0022】

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、基板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、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 角の範囲を走査することによって算出した値である。

【0023】

(ITO単結晶薄膜のエピタキシャル成長)

得られた原子平坦面を持つ耐熱性透明酸化物単結晶基板の上に、MBE法、パルスレーザー蒸着法(PLD法)などにより、原子平坦面を有するITO単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる。ITO薄膜は、n型電極として使用される。 10

【0024】

($Zn_x Mg_{1-x} O$ 化合物薄膜のエピタキシャル成長)

次に、該ITO薄膜上に、 $Zn_x Mg_{1-x} O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) 化合物薄膜をエピタキシャル成長させる。成長は、MBE法、パルスレーザー蒸着法(PLD法)、スパッタ法、CVD法などを用いることができる。この場合、ターゲットは、 $Zn_y Mg_{1-y} O$ ($0.8 < y < 1$) を用いる。PLD法により $Zn_x Mg_{1-x} O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) を製造する場合、ターゲット材料の組成はMg濃度をやや減らしたものが好ましい。高温で $Zn_x Mg_{1-x} O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) 薄膜を製造する場合、 ZnO と MgO の蒸気圧が $ZnO > MgO$ であるため、ITO薄膜上に堆積する ZnO/MgO 組成比がターゲットの組成比よりも小さくなるためである。 20

【0025】

(NiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜の堆積)

$Zn_{1-x} Mg_x O$ エピタキシャル膜上に、NiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜を堆積する。薄膜堆積には、MBE法、パルスレーザー蒸着法(PLD法)、スパッタ法、CVD法などを用いることができる。NiO薄膜を堆積する場合、ターゲットは、LiドーピングNiO焼結体(Li濃度0~30原子%)を用いる。また、 $ZnRh_2O_4$ 薄膜を堆積する場合、ターゲットは、 $ZnRh_2O_4$ 焼結体を用いる。得られた薄膜は、単結晶膜である必要はなく、多結晶膜でも、アモルファス膜でも良い。膜堆積上、最も重要なパラメータは基板温度である。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薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 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。 30

【0026】

(アニール)

最後に、薄膜全体をカバーできるように高融点化合物、例えば、 YSZ や Al_2O_3 を被せ、高温、大気圧中でアニールによる拡散処理を行なう。アニールによる拡散処理温度は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又は $ZnRh_2O_4$ 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及び薄膜間の化学反応が起こるために好ましくない。高融点化合物を被せる理由は、該薄膜表面の汚染を避けるためである。アニールにより該 $Zn_x Mg_{1-x} O$ 単結晶薄膜と該NiO薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜のとのヘテロエピタキシャル界面が形成される。 40

【0027】

$Zn_x Mg_{1-x} O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) 薄膜は、特に意図的に不純物を添加しなくても、n型伝導性を示す。これは、 ZnO の非化学量論性のためであり、酸素が欠損することによって生じる電気中性条件からのずれを、酸素欠損1個につき電子2個を生成することによって電気中性条件を保とうとするためである。また、意図的な不純物ドーピングも効果的であり、3価のイオンである、Al、Ga、Inを(数at%程度)置換ドーピングすることにより、低抵抗n型 $Zn_x Mg_{1-x} O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) を作製することができる。また、 $Zn_x Mg_{1-x} O$ (ただし、 $0.7 < x < 1$) のバンドギ 50

ャップと x の関係は比例関係にあり、例えば、 $x = 1$ の場合には 3.3 eV であり、 $x = 0.8$ の場合には 3.8 eV である。

【0028】

NiO単結晶薄膜のp型伝導率はアクセプターとして作用するLiイオン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イオンを全く加えない場合には 10^{-4} S/cm の導電率を示すが、Liイオンを 10 at\% 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 30 at\% 以下でなくてはならない。 30 at\% を越えるLiイオンをドーピングするとNiOではない化合物LiNiO₂に変化してしまうからである。

10

【0029】

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単結晶基板などでキャップすることが好ましい。

ZnRh₂O₄は、特に意図的に不純物を添加しなくても、p型伝導性を示す。

【0030】

最後に、p型電極として用いる金属膜又はITO薄膜をNiO薄膜又はZnRh₂O₄薄膜上に成膜する。こうして得られたPN接合多層膜から、通常の光露光、エッチング技術を用いて、光検出ダイオードを作製する。n型電極は、基板上に作製したITO薄膜を使用する。

20

【0031】

次に、アモルファス薄膜から構成されるPN接合の形成の場合の実施の形態について以下に詳細に説明する。

(基板)

アモルファス薄膜から形成されるPN接合の形成には、基板は耐熱性を有する必要がなく、紫外域に透明なSiO₂を主成分としたガラス基板を用いることができる。平坦度も、アモルファスシリコン電界効果型トランジスタ用に用いられるガラス基板程度でよい。

【0032】

(ITO薄膜の堆積)

こうしたガラス基板上にITO薄膜を堆積する。ITO薄膜は、表面平坦性の観点から、アモルファス膜が好ましいが、アモルファス膜に限られず、多結晶膜でも良い。

30

【0033】

(InGaO₃(ZnO)_m薄膜の堆積)

Zn_xMg_{1-x}O(ただし、 $0.7 < x < 1$)薄膜は、アモルファス膜を得るのは困難で、通常は多結晶膜である。n型伝導層をアモルファス薄膜にするときには、Zn_xMg_{1-x}O(ただし、 $0.7 < x < 1$)薄膜に代わって、InGaO₃(ZnO)_m(mは1以上50未満の整数)薄膜を堆積すれば良い。InGaO₃(ZnO)_m(mは1以上50未満の整数)薄膜を室温で成膜すれば、容易にアモルファス状態を得ることができる。

【0034】

(アモルファスNiO薄膜又はアモルファスZnRh₂O₄薄膜の堆積)

次に、InGaO₃(ZnO)_m薄膜上に、アモルファスNiO薄膜又はアモルファスZnRh₂O₄薄膜を、前述と同様に堆積させてInGaO₃(ZnO)薄膜と該NiO薄膜又はZnRh₂O₄薄膜とのヘテロ界面を形成する。膜堆積上、最も重要なパラメータは基板温度である。基板温度は 100 以下でなければ、アモルファス膜を得ることができない。また、 100 を超える場合には、p型酸化物半導体NiO又はZnRh₂O₄薄膜の組成ずれや粒成長が起こりやすくなり、多結晶化して平坦化が阻害される。アモルファス薄膜から構成されるPN接合の形成の場合にはアニールは必要ない。

40

【0035】

最後に、p型電極として用いる金属膜又はアモルファスITO薄膜をアモルファスNiO

50

薄膜又は $ZnRh_2O_4$ 薄膜上に成膜する。こうして得られたPN接合多層膜から、通常の光露光、エッチング技術を用いて、光検出ダイオードを作製する。n型電極は、基板の上に作製したITO薄膜を使用する。

【0036】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

実施例1

NiO紫外線光検出器の作製

YSZ(111)単結晶基板の上にPLD法によりITO薄膜をエピタキシャル成長させた。作製したITO薄膜は可視光領域全域で無色透明であり、導電率は $10,000 S/cm$ であった。 10

こうして作製したITO単結晶膜上に基板温度 $700^\circ C$ で $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜をPLD法により積層した。 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜はエピタキシャル成長しており、表面には六角形のスパイラルグレインが緻密に配列した構造が見られた。

【0037】

次に、基板温度を室温にして、PLD法により、 $10 at\% Li$ を含有するNiO焼結体ターゲットにレーザービームを照射してNiO:Li薄膜を堆積させた。膜厚は $300 nm$ 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単結晶板を被せて薄膜表面をカバーし、大気中、 $1300^\circ C$ で30分間アニールした後、室温まで冷却した。作製した二層薄膜のXRD測定を行ったところ、NiO:Li薄膜が $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜上にヘテロエピタキシャル成長していることが分かった。 20

【0038】

作製した積層膜をフォトリソグラフィとドライエッチングプロセスによりメサ型デバイスに加工した。図1に光電変換スペクトルを示す。励起光としては分光したキセノンランプ光を用いた。 $3.8 eV$ 付近に光電変換ピークが見られた。これは、 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 及びNiOのバンドギャップに相当する。つまり、 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 及びNiOのバンドギャップの光を吸収して効率良く起電力を発生しており、紫外線光検出器として機能することが示された。特に、有害紫外線であるUV-B領域に急峻な感度を示すことから、有害紫外線センサーとして応用することができる。 30

【0039】

実施例2

アモルファス $p-ZnRh_2O_4$ 薄膜の作製方法

まず、 $ZnRh_2O_4$ 薄膜がアモルファス状態であることを確認するために、RFスパッタリング法により $ZnRh_2O_4$ 多結晶膜をターゲットとして用いて、シリカガラス基板の上に $ZnRh_2O_4$ 薄膜を作製した。スパッタリング時の条件は、高周波出力 = $180 W$ 、ガス雰囲気 $Ar/O_2 = 9:1$ であり、基板温度は室温である。成長速度は $10 nm/分$ であった。

【0040】

作製した薄膜試料についてX線回折測定、断面TEM観察、光透過率測定、直流四端子法による電気伝導度測定、及び熱起電力の測定を行った。薄膜試料のX線回折パターン(図2)はハロー状のブロードなピークのみから構成されており、試料はX線回折から評価する限り、アモルファス状態であった。光吸収スペクトル(図3)から求めた光学ギャップは $\sim 2 eV$ であった。ゼーベック係数は $+80 \mu V K^{-1}$ であり、キャリアは正孔であった。室温での電気伝導度は $\sim 1 S cm^{-1}$ であり、電気伝導は活性化エネルギー $\sim 30 meV$ のアレニウス型であった。TEM観察(図4)から、試料は $2 \sim 3 nm$ の微結晶から構成されていることが明らかとなった。すなわち、X線アモルファス薄膜であると言える。 40

【0041】

$ZnRh_2O_4$ 紫外線光検出器の作製

YSZ (111) 単結晶基板上に PLD 法により ITO 薄膜をエピタキシャル成長させた。作製した ITO 薄膜は可視光領域全域で無色透明であり、導電率は $10,000 \text{ S/cm}$ であった。次に、基板温度 700°C で ZnO 薄膜を PLD 法により積層した。ZnO 薄膜はエピタキシャル成長しており、表面には六角形のスパイラルグレインが緻密に配列した構造が見られた。さらに、ZnO 上に ZnRh_2O_4 薄膜を室温で PLD 法により堆積させた。室温で堆積させた ZnRh_2O_4 薄膜は多結晶であり、XRD 測定の結果、 ZnRh_2O_4 薄膜からは非常に弱い回折ピークが見られた。

【0042】

こうして作製した積層膜を大気中で 950°C 、30分アニールし、室温まで冷却した。図5にアニール後に測定した積層薄膜の XRD パターンを示す。 ZnRh_2O_4 、ZnO、ITO は YSZ (111) 基板上に強く配向しており、その配向関係は ZnRh_2O_4 (111) [110] || ZnO (0001) [11-20] || ITO (111) [110] || YSZ (111) [110] であった。 ZnRh_2O_4 / ZnO 接合界面を高分解能透過型電子顕微鏡で観察したところ(図6)、 ZnRh_2O_4 及び ZnO は綺麗にヘテロエピタキシャル成長していることが確認できた。 ZnRh_2O_4 / ZnO 接合界面付近は原子レベルで接合しており、他の結晶の析出などは全く認められなかった。

10

【0043】

作製した積層膜をフォトリソグラフィとドライエッチングプロセスにより、図7の内挿図に示すようなメサ型デバイスに加工した。図7に作製したメサ型デバイスの電流-電圧特性を示す。典型的な PN 接合ダイオードに見られる整流特性が得られ、順バイアスの立ち上がりは約 2 V であった。この値は ZnRh_2O_4 のバンドギャップ(約 2.1 eV) と良く一致する。

20

【0044】

図8に光電変換スペクトルを示す。励起光としては分光したキセノンランプ光を用いた。 3.2 eV 付近に光電変換ピークが見られた。これは ZnO のバンドギャップに相当する。つまり、ZnO のバンドギャップの光を吸収して効率良く起電力を発生しており、紫外線光検出器として機能することが示された。

【0045】

実施例 3

$n\text{-InGaZnO}_4$ / $p\text{-ZnRh}_2\text{O}_4$ アモルファス PN 接合の作製
市販の ITO 多結晶薄膜 (SiO_2 ガラス基板上に ITO 薄膜をスパッタリング法により成膜したもの) 上に室温で n 型酸化物半導体 InGaZnO_4 を PLD 法により成膜した。堆積した薄膜はアモルファスの状態であった。

30

【0046】

次に、上記実施例2のアモルファス $p\text{-ZnRh}_2\text{O}_4$ 薄膜の作製方法で ZnRh_2O_4 薄膜を積層した。作製した積層膜をフォトリソグラフィとドライエッチングプロセスにより、図9のようなメサ型デバイスに加工した。図10に室温で測定しダイオードの電流-電圧特性を示す。急峻な整流特性が得られた。

【図面の簡単な説明】

40

【図1】図1は、実施例1におけるエピタキシャル $p\text{-NiO:Li}$ / $n\text{-ZnO}$ 接合ダイオードの光電変換スペクトルである。

【図2】図2は、実施例2における X 線アモルファス $p\text{-ZnRh}_2\text{O}_4$ 薄膜の XRD パターンである。

【図3】図3は、実施例2における X 線アモルファス $p\text{-ZnRh}_2\text{O}_4$ 薄膜の光吸収スペクトルである。

【図4】図4は、実施例2における X 線アモルファス $p\text{-ZnRh}_2\text{O}_4$ 薄膜の TEM 像を示す図面代用写真である。

【図5】図5は、実施例2におけるエピタキシャル成長した $p\text{-ZnRh}_2\text{O}_4$ / $n\text{-ZnO}$ / ITO 薄膜の XRD パターンである。

50

【図6】図6は、実施例2における p -ZnRh₂O₄/n-ZnO接合付近の高分解能電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

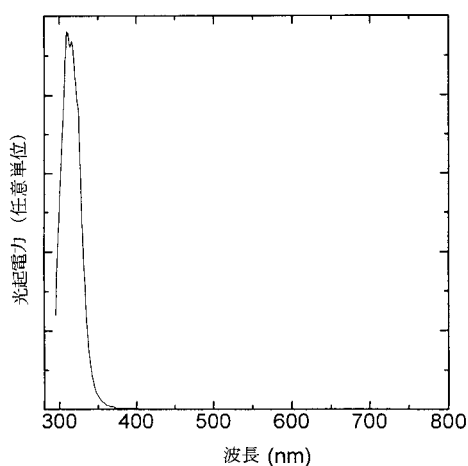
【図7】図7は、実施例2におけるエピタキシャル p -ZnRh₂O₄/n-ZnO接合ダイオードの電流-電圧特性を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例2におけるエピタキシャル p -ZnRh₂O₄/n-ZnO接合ダイオードの光電変換スペクトルである。

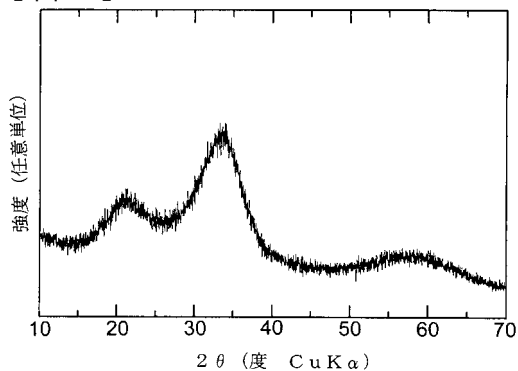
【図9】図9は、実施例3におけるX線アモルファス p -ZnRh₂O₄/アモルファス n -InGaZnO₄接合ダイオードの素子構造を示す模式図である。

【図10】図10は、実施例3におけるX線アモルファス p -ZnRh₂O₄/アモルファス n -InGaZnO₄接合ダイオードの電流-電圧特性を示すグラフである。

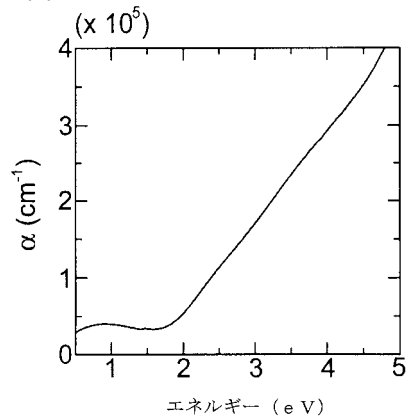
【図1】



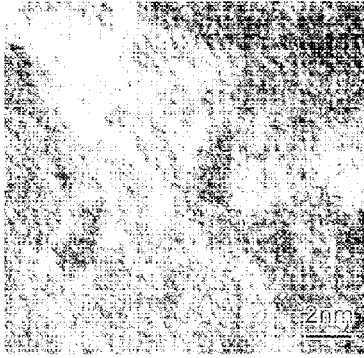
【図2】



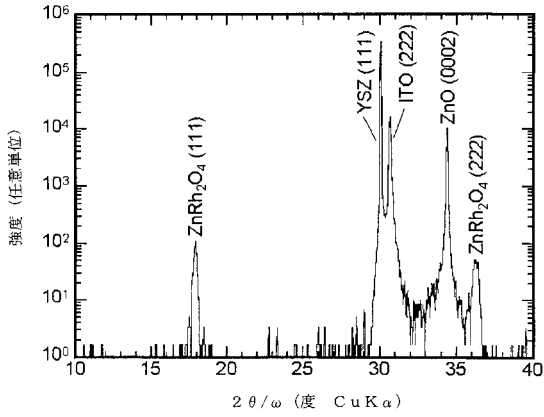
【図3】



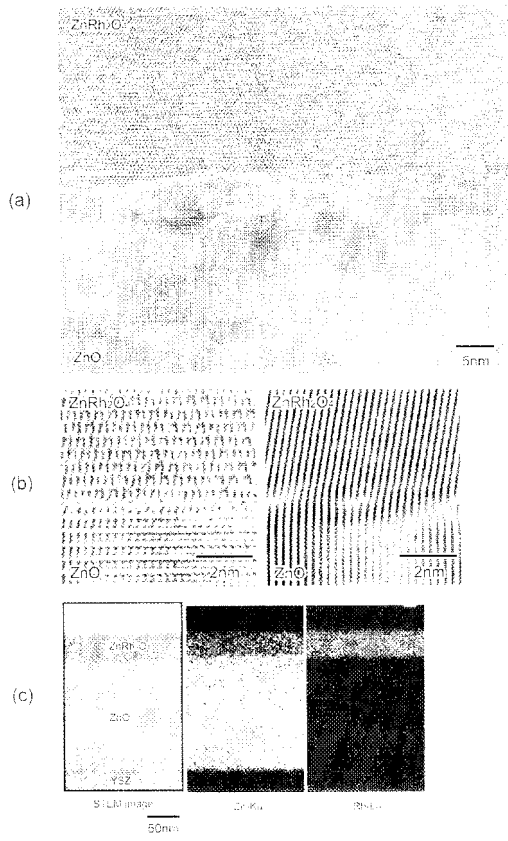
【 図 4 】



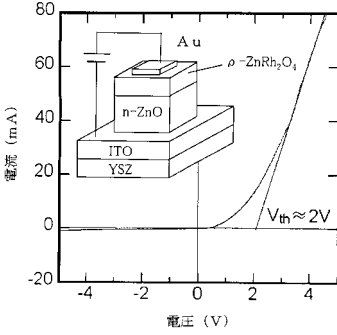
【 図 5 】



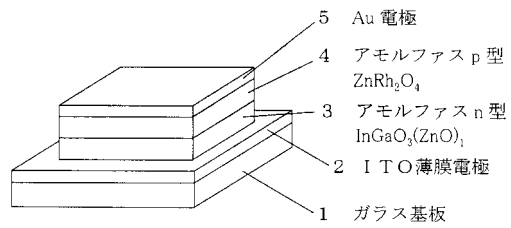
【 図 6 】



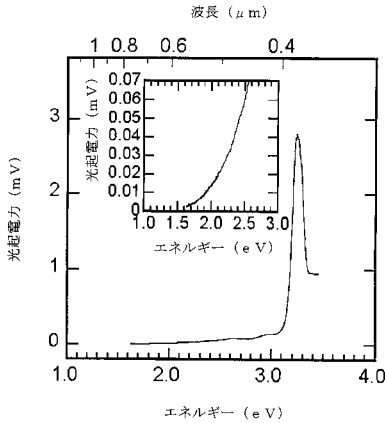
【 図 7 】



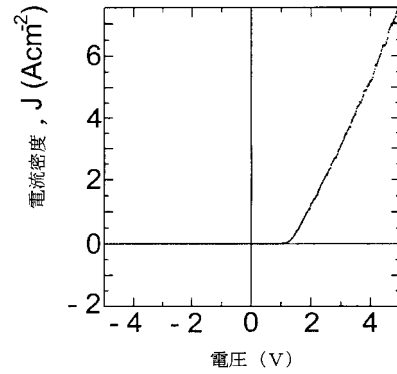
【 図 9 】



【 図 8 】



【 図 10 】



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 - 23 - 5 モナーク溝の口III 207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) 5F049 MA03 MB01 MB12 NA10 QA04 SE04 SS01 WA05