

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4787496号
(P4787496)

(45) 発行日 平成23年10月5日(2011.10.5)

(24) 登録日 平成23年7月22日(2011.7.22)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 L 21/205 (2006.01)	HO 1 L 21/205	
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08	C
C 2 3 C 14/28 (2006.01)	C 2 3 C 14/28	
C 3 0 B 23/08 (2006.01)	C 3 0 B 23/08	M
C 3 0 B 29/16 (2006.01)	C 3 0 B 23/08	P
請求項の数 107 (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-531941 (P2004-531941)	(73) 特許権者	505056672
(86) (22) 出願日	平成15年8月27日(2003.8.27)		モクストロニクス, インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2005-537644 (P2005-537644A)		アメリカ合衆国, ミズーリ州 65203
(43) 公表日	平成17年12月8日(2005.12.8)		, コロンビア, エルズドン コート 1309
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/027143	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開番号	W02004/020686		弁理士 稲葉 良幸
(87) 国際公開日	平成16年3月11日(2004.3.11)	(74) 代理人	100080953
審査請求日	平成18年8月2日(2006.8.2)		弁理士 田中 克郎
(31) 優先権主張番号	60/406,500	(74) 代理人	100093861
(32) 優先日	平成14年8月28日(2002.8.28)		弁理士 大賀 真司
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ホワイト, ヘンリー, ダブリュー, アメリカ合衆国, ミズーリ州 65201 , コロンビア, ワイルド プラム コート 2814
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ハイブリッドビーム堆積システム及び方法並びにそれによって作製された半導体デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属酸化物膜、ドーパされた金属酸化物膜、金属系酸化物合金膜、およびドーパされた金属系酸化物合金膜を所定の膜合成条件下で合成するハイブリッドビーム堆積システムであって、

(a) 前記金属酸化物膜、ドーパされた金属酸化物膜、金属系酸化物合金膜、およびドーパされた金属系酸化物合金膜を前記所定の膜合成条件下で合成するための密閉室として機能するように構成されかつ動作する堆積室、

(b) 前記堆積室内に金属酸化物ターゲット材料を搭載するターゲットアセンブリ、

(c) 高周波酸素プラズマ流を所定の動圧範囲内で前記堆積室中に導入する高周波反応性ガスソース、

(d) 前記金属酸化物ターゲット材料と反応して高エネルギーの指向性金属、酸化物プラズマを前記堆積室内に生成するように構成されかつ動作する金属酸化物プラズマ生成サブシステム、

(e) 一つ以上の元素原料の指向流を生成してその指向流を前記ドーパされた金属酸化物膜、金属系酸化物合金膜、およびドーパされた金属系酸化物合金膜の合成用前記堆積室中に導入するように構成されかつ必要に応じて動作する原料サブシステム、および

(f) 膜合成面を有する基板の前記堆積室内での位置を決めるように構成されかつ動作する基板アセンブリであって、前記金属酸化物膜、ドーパされた金属酸化物膜、金属系酸化物合金膜、およびドーパされた金属系酸化物合金膜を前記所定の膜合成条件下で前記堆

積室内の前記基板上に合成するために、前記高周波酸素プラズマ流、前記高エネルギー指向性金属、酸化物プラズマプルーム、および前記一つ以上の元素原料の指向流が前記基板の前記膜合成面に、選択された組合せまたは順番で、最適に指向するように基板の位置決めを行う基板アセンブリ、を含み、

前記原料サブシステムは一つ以上の固体ソースデバイスを備え、前記一つ以上の固体ソースデバイスの各々は、前記ドーパされた金属酸化物膜、金属系酸化物合金膜、およびドーパされた金属系酸化物合金膜の合成のために、蒸着プロセスを用いて、元素原料の指向流を生成して前記堆積室中に導入するように構成されかつ動作することを特徴とするハイブリッドビーム堆積システム。

【請求項 2】

請求項 1 記載のハイブリッドビーム堆積システムであって、さらに、

(g) 前記堆積室内の前記基板に形成される金属酸化物膜、ドーパされた金属酸化物膜、金属系酸化物合金膜、およびドーパされた金属系酸化物合金膜のリアルタイムの膜厚をモニタおよび判定するように構成されかつ動作する測定装置を含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積システム。

【請求項 3】

請求項 1 記載のハイブリッドビーム堆積システムであって、さらに、

(h) 金属酸化物膜、ドーパされた金属酸化物膜、金属系酸化物合金膜、およびドーパされた金属系酸化物合金膜の合成の間、未使用の酸素ガスを前記堆積室から連続的に排気するように構成されかつ動作する排気アセンブリを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積システム。

【請求項 4】

請求項 1 記載のハイブリッドビーム堆積システムにおいて、金属酸化物膜、ドーパされた金属酸化物膜、金属系酸化物合金膜、およびドーパされた金属系酸化物合金膜の形成の間、前記堆積室内に導入される前記高周波酸素プラズマ流の前記所定の動圧範囲は約 1×10^{-6} Torr 乃至約 1×10^{-2} Torr であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積システム。

【請求項 5】

請求項 1 記載のハイブリッドビーム堆積システムにおいて、前記固体ソースデバイスの少なくとも一つはクヌーセン型流出セルであることを特徴とするハイブリッドビーム堆積システム。

【請求項 6】

請求項 1 記載のハイブリッドビーム堆積システムにおいて、前記固体ソースデバイスの少なくとも一つは電子ビームセルであることを特徴とするハイブリッドビーム堆積システム。

【請求項 7】

請求項 1 記載のハイブリッドビーム堆積システムにおいて、前記原料サブシステムは、少なくとも一つのガス状原料の指向流を生成して前記堆積室中に導入するように構成されかつ動作する少なくとも一つのガス/化学的気相成長装置を含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積システム。

【請求項 8】

金属酸化物膜および金属系酸化物合金膜を合成するハイブリッドビーム堆積法は、

(a) 膜合成用の膜合成面を有する基板を準備するステップ、

(b) 前記基板の前記膜合成面に第 1 の高周波酸素プラズマ流を、前記高周波酸素プラズマ流の所定の動圧を含む所定の処理条件下で、指向させることにより前記基板を処理するステップ、

(c) 前記基板を所定の膜合成温度で安定化させるステップ、

(d) 所定の膜合成条件下で金属酸化物ターゲット材料と反応し、高エネルギーの金属、酸化物プラズマプルームを生成してそれを前記基板の前記膜合成面に指向させるように構成されかつ動作する金属酸化物プラズマ生成サブシステムを作動して操作することにより

10

20

30

40

50

、前記基板の前記膜合成面上で膜合成を実行するステップ。

(e) 前記金属酸化物プラズマ生成サブシステムの動作を停止することによって所定の膜合成パラメータが得られた後膜合成を終了するステップ、

(f) 第2の高周波酸素プラズマ流を前記合成された膜に所定の動圧で所定の処理期間指向させることによって前記基板に合成された前記膜を処理するステップ、

(g) 前記基板温度を所定の変化速度で低下させて前記基板を室温で安定化させるステップ、

および(h) 前記基板の前記温度が室温で安定すると前記第2の高周波酸素プラズマ流を停止するステップを含み、

前記基板上に合成された前記膜および前記基板との組合せにより、前記基板に合成された前記膜によって特徴付けられる半導電性化合物構造が規定されることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

10

【請求項9】

請求項8記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記基板上に合成された前記膜は金属酸化物膜であって、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造が金属酸化物半導電性複合構造となるようにされた金属酸化物膜であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項10】

請求項9記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶ZnOであって、それにより前記基板上に合成された前記金属酸化物膜はZnO膜になるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造はZnO半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

20

【請求項11】

請求項8記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(d1) 原料サブシステムを操作して、前記基板上に合成された前記膜が金属系酸化物合金膜となるように、元素原料の指向流を生成してその指向流を前記基板の前記膜合成面に指向させるステップを含み、

前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造は金属系酸化物合金半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項12】

30

請求項11記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶ZnOであって、前記基板上に合成された前記金属系酸化物膜がZnO系合金膜となるようにされた多結晶ZnOであり、

前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造はZnO系合金半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項13】

請求項12記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記原料サブシステムの前記原料は、合成される前記ZnO系合金膜の前記バンドギャップを変調するために、BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, HgO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, CdS, CdSe, MgSeおよびMgTeからなる二元化合物群から選択された二元化合物であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

40

【請求項14】

請求項11記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記原料サブシステムの前記原料は、合成される前記ZnO系合金膜の前記バンドギャップを変調するために、ZnCdOSeおよびZnCdOSからなる四元化合物群から選択された四元化合物であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項15】

請求項8記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記高周波酸素プラズマ流の前記所定の動圧は約 1×10^{-6} Torr乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

50

【請求項 16】

請求項 8 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記所定の膜合成パラメータは所定の時間であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 17】

請求項 8 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記所定の膜合成パラメータは前記合成される膜の所定の厚さであることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 18】

請求項 9 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(i) 前記金属酸化物半導電性複合構造にオーミック接点を接着して金属酸化物半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

10

【請求項 19】

請求項 18 記載のプロセスによって作製された金属酸化物半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 20】

請求項 10 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(i) 前記 ZnO 半導電性複合構造にオーミック接点を接着して ZnO 半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 21】

請求項 20 記載の方法によって作製された ZnO 半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

20

【請求項 22】

請求項 11 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(i) 前記金属系酸化物合金半導電性複合構造にオーミック接点を接着して金属系酸化物合金半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 23】

請求項 22 記載の方法によって作製された金属系酸化物合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 24】

請求項 11 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(i) 前記 ZnO 系合金半導電性複合構造にオーミック接点を接着して ZnO 系合金半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

30

【請求項 25】

請求項 24 記載の方法によって作製された ZnO 系合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 26】

ドーパされた金属酸化物膜および金属系酸化物合金膜を合成するハイブリッドビーム堆積法は、

(a) 膜合成用の膜合成面を有する基板を準備するステップ、

(b) 第 1 の高周波酸素プラズマ流を、前記高周波酸素プラズマ流の所定の動圧を含む所定の処理条件下で、前記基板の前記膜合成面に指向させることにより前記基板を処理するステップ、

40

(c) 前記基板を所定の膜合成温度で安定化させるステップ、

(d) 前記高周波酸素プラズマ流を、所定の時間所定の動圧で、前記基板の前記膜合成面に指向させることにより前記基板をさらに処理するステップ、

(e) 前記基板の前記膜合成面上での膜合成の実行であって、

(e1) 所定の膜合成条件下で金属酸化物ターゲット材料と反応し、高エネルギーの金属、酸化物プラズマブルームを生成してそれを前記基板の前記膜合成面に指向させるように構成されかつ動作する金属酸化物プラズマ生成サブシステムを作動および操作すること

50

および (e 2) 所定の範囲内の膜合成温度で原料サブシステムを操作して、元素状ドーパント材料の指向流を生成してその指向流を前記基板の前記合成面に指向させることにより、前記基板の前記膜合成面上で膜合成を実行して、

それによりドーパされた膜が前記基板上に合成されるようにするステップ、

(f) 所定の膜合成パラメータが得られると、ドーパされた膜の合成を終了するステップ、

(g) 第 2 の高周波酸素プラズマ流を前記合成後のドーパされた膜に所定の動圧で所定の処理期間指向させることによって前記基板に合成された前記ドーパされた膜を処理するステップ、

(h) 前記基板温度を所定の変化速度で低下させて前記基板を室温で安定化させるステップ、

および (i) 前記基板が室温で安定化されると前記堆積室中の前記第 2 の高周波酸素プラズマ流を停止するステップを含み、

前記基板上に合成された前記ドーパされた膜および前記基板の組合せにより、前記基板上に合成された前記ドーパされた膜によって特徴付けられる半導電性複合構造が規定されることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 27】

請求項 26 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記基板上に合成された前記ドーパされた膜はドーパされた金属酸化物膜であって、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造がドーパされた金属酸化物半導電性複合構造となるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 28】

請求項 27 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶 ZnO であって、それにより前記基板上に合成された前記ドーパされた金属酸化物膜がドーパされた ZnO 膜となるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造はドーパされた ZnO 半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 29】

請求項 27 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記原料サブシステムの前記ドーパント材料は p 型ドーパントであって、それにより前記基板上に合成された前記ドーパされた金属酸化物膜が p 型金属酸化物膜となるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造は p 型金属酸化物半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 30】

請求項 28 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記原料サブシステムの前記ドーパント材料は p 型ドーパントであって、それにより前記基板上に合成された前記ドーパされた ZnO 膜が p 型 ZnO 膜となるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造は p 型 ZnO 半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 31】

請求項 27 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記原料サブシステムの前記ドーパント材料は n 型ドーパントであって、それにより前記基板上に合成された前記ドーパされた金属酸化物膜が n 型金属酸化物膜となるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造は n 型金属酸化物半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 32】

請求項 28 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記原料サブシステムの前記ドーパント材料は n 型ドーパントであって、それにより前記基板上に合成された前記ドーパされた ZnO 膜が n 型 ZnO 膜となるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造は n 型 ZnO 半導電性複合構造であることを特徴とす

10

20

30

40

50

るハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 33】

請求項 26 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(e3) 所定の範囲内の膜合成温度で原料サブシステムをさらに操作して、元素原料の指向流を生成してその指向流を前記基板の前記膜合成面に指向させるステップを含み、

前記基板上に合成された前記ドーパされた膜はドーパされた金属系酸化物合金膜であって、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造はドーパされた金属系酸化物合金半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 34】

請求項 33 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶 ZnO であって、それにより前記基板上に合成された前記ドーパされた金属系酸化物合金膜がドーパされた ZnO 系合金膜となるようにされ、前記半導電性複合構造はドーパされた ZnO 系合金半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 35】

請求項 34 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記原料サブシステムに使用される前記原料は、合成される前記 ZnO 系合金膜の前記バンドギャップを変調するために、BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, HgO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, CdS, CdSe, MgSe および MgTe からなる二元化合物群から選択された二元化合物であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 36】

請求項 34 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記元素原料の指向流を生成するために前記原料サブシステムに用いられる前記原料は、合成される前記 ZnO 系合金膜の前記バンドギャップを変調するために、ZnCdOSe および ZnCdOS からなる四元化合物群から選択された四元化合物であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 37】

請求項 33 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記元素ドーパント材料の指向流を生成するために前記原料サブシステムに用いられる前記ドーパント材料は p 型ドーパントであって、それにより前記基板上に合成された前記ドーパされた金属系酸化物合金膜が p 型金属系酸化物合金膜となるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造は p 型金属系酸化物合金半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 38】

請求項 34 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記元素ドーパント材料の指向流を生成するために前記原料サブシステムに用いられる前記ドーパント材料は p 型ドーパントであって、それにより前記基板上に合成されたドーパされた ZnO 系合金膜が p 型 ZnO 系合金膜となるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造は p 型 ZnO 系合金半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 39】

請求項 33 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記元素ドーパント材料の指向流を生成するために前記原料サブシステムに用いられる前記ドーパント材料は n 型ドーパントであって、それにより前記基板上に合成された前記ドーパされた金属系酸化物合金膜が n 型金属系酸化物合金膜となるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造は n 型金属系酸化物合金半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 40】

請求項 34 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記元素ドーパント材料の指向

10

20

30

40

50

流を生成するために前記原料サブシステムに用いられる前記ドーパント材料はn型ドーパントであって、それにより前記基板上に合成されたドーパされたZnO系合金膜がn型ZnO系合金膜となるようにされ、前記ハイブリッドビーム堆積法によって合成された前記半導電性複合構造はn型ZnO系合金半導電性複合構造であることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項41】

請求項26記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記原料サブシステムの動作ステップは、前記原料サブシステムに用いられる前記原料の前記合成温度を前記所定の範囲内で変化させて、前記基板上に合成された前記ドーパされた膜の前記キャリア濃度が変化するように前記元素ドーパント材料の指向流の前記濃度を变化させることを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

10

【請求項42】

請求項26記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記高周波酸素プラズマ流の前記所定の動圧は約 1×10^{-6} Torr乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内にあることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項43】

請求項27記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(j)前記ドーパされた金属酸化物半導電性複合構造にオーミック接点を接着してドーパされた金属酸化物半導体デバイスを合成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

20

【請求項44】

請求項43記載の方法によって作製されたドーパされた金属酸化物半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項45】

請求項28記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(j)前記ドーパされたZnO半導電性複合構造にオーミック接点を接着してドーパされたZnO半導体デバイスを合成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項46】

請求項45記載の方法によって作製されたドーパされたZnO半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

30

【請求項47】

請求項29記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(j)前記p型金属酸化物半導電性複合構造にオーミック接点を接着してp型金属酸化物半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項48】

請求項47記載の方法によって作製されたp型金属酸化物半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項49】

請求項30記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(j)前記p型ZnO半導電性複合構造にオーミック接点を接着してp型ZnO半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

40

【請求項50】

請求項49記載の方法によって作製されたp型ZnO半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項51】

請求項31記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(j)前記n型金属酸化物半導電性複合構造にオーミック接点を接着してn型金属酸化物半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法

50

- 。
- 【請求項 5 2】
請求項 5 1 記載の方法によって作製された n 型金属氧化物半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。
- 【請求項 5 3】
請求項 3 2 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、
(j) 前記 n 型 ZnO 半導電性複合構造にオーミック接点を接着して n 型 ZnO 半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。
- 【請求項 5 4】
請求項 5 3 記載の方法によって作製された n 型 ZnO 半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。 10
- 【請求項 5 5】
請求項 3 3 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、
(j) 前記ドーパされた金属系酸化物合金半導電性複合構造にオーミック接点を接着してドーパされた金属系酸化物合金半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。
- 【請求項 5 6】
請求項 5 5 記載の方法によって作製されたドーパされた金属系酸化物合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。 20
- 【請求項 5 7】
請求項 3 4 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、
(j) 前記ドーパされた ZnO 系合金半導電性複合構造にオーミック接点を接着してドーパされた ZnO 系合金半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。
- 【請求項 5 8】
請求項 5 7 記載の方法によって作製されたドーパされた ZnO 系合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。
- 【請求項 5 9】
請求項 3 7 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、
(j) 前記 p 型金属系酸化物合金半導電性複合構造にオーミック接点を接着して p 型金属系酸化物合金半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。 30
- 【請求項 6 0】
請求項 5 9 記載の方法によって作製された p 型金属系酸化物合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。
- 【請求項 6 1】
請求項 3 8 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、
(j) 前記 p 型 ZnO 系合金半導電性複合構造にオーミック接点を接着して p 型 ZnO 系合金半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。 40
- 【請求項 6 2】
請求項 6 1 記載の方法によって作製された p 型 ZnO 系合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。
- 【請求項 6 3】
請求項 3 9 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、
(j) 前記 n 型金属系酸化物合金半導電性複合構造にオーミック接点を接着して n 型金属系酸化物合金半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。
- 【請求項 6 4】
請求項 6 3 記載の方法によって作製された n 型金属系酸化物合金半導体デバイスである 50

ことを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 65】

請求項 40 記載のハイブリッドビーム堆積法はさらに、

(j) 前記 n 型 ZnO 系合金半導電性複合構造にオーミック接点を接着して n 型 ZnO 系合金半導体デバイスを形成するステップを含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 66】

請求項 65 記載の方法によって作製された n 型 ZnO 系合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 67】

半導体デバイスを作製するハイブリッドビーム堆積法は、

(a) 前記半導体デバイス合成用の膜合成面を有する基板層を準備するステップ、

(b) 第 1 の高周波酸素プラズマ流を、前記高周波酸素プラズマ流の所定の動圧を含む所定の処理条件下で、前記基板層の前記膜合成面に指向させることにより前記基板層を処理するステップ、

(c) 前記基板層を所定の膜合成温度で安定化させるステップ、

(d) 前記高周波酸素プラズマ流を、所定の時間所定の動圧で、前記基板層の前記膜合成面に指向させることにより前記基板層をさらに処理するステップ、

(e) 半導電性複合構造を合成するために前記基板層上への一つ以上の金属酸化物膜層の合成を実行するステップであって、

(e1) 所定の膜合成条件下で金属酸化物ターゲット材料と反応し、高エネルギーの金属、酸化物プラズマブルームを生成してそれを前記基板層の前記膜合成面に指向させるように構成されかつ動作する金属酸化物プラズマ生成サブシステムを作動および操作すること、

(e2) 所定の範囲内の膜合成温度で、一つ以上の相溶性合金材料を用いた原料サブシステムを必要に応じて操作して、一つ以上の元素状合金材料の指向流を生成してその指向流を前記基板層の前記膜合成面に指向させること、

および (e3) 所定の範囲内の膜合成温度で、前記原料サブシステムを必要に応じて操作して、ドーパント原料の指向流を生成してその指向流を前記基板層の前記膜合成面に指向させること、による金属酸化物膜層合成の実行ステップ、

(f) 前記金属酸化物プラズマ生成サブシステムの動作停止および前記原料サブシステムが動作している場合はその動作を停止することによって所定の膜合成パラメータが得られると前記半導電性複合構造の金属酸化物膜層の合成を終了するステップ、

(g) 前記半導電性複合構造の前記合成された金属酸化物膜層を、第 2 の高周波酸素プラズマ流を所定の動圧で所定の処理期間、該層に指向させることによって処理するステップ、

(h) 前記半導電性複合構造の前記基板層温度を所定の速度で変化させて、追加金属酸化物膜層が必要な場合はその層の合成のための所定の温度で前記基板層を安定化させるステップ、

(i) 前記半導電性複合構造の一つ以上の追加金属酸化物膜層を合成するために、必要に応じて、(e)、(f)、(g) および (h) のステップを再実行するステップ、

(j) 前記半導電性複合構造の形成後、前記半導電性複合構造の前記基板層の温度を所定の変化速度で低下させて、前記基板層を室温で安定化させるステップ、

(k) 前記基板層が室温で安定化すると前記半導電性複合構造に指向されている前記第 2 の高周波酸素プラズマ流を停止するステップ、

および、前記半導電性複合構造にオーミック接点を接着して前記半導体デバイスを形成するステップ、を含むことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 68】

請求項 67 記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層は n 型金属酸化物材料であり、

10

20

30

40

50

ステップ(e3)の前記原料サブシステムはp型ドーパントを用いて動作して、前記n型金属酸化物基板層上にp型金属酸化物膜層を合成してN-P金属酸化物半導電性複合構造を形成し、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスがN-P型金属酸化物半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項69】

請求項68記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層を構成する前記n型金属酸化物材料はn型ZnOであり、

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶ZnOであって、それにより前記n型ZnO基板層上に合成された前記p型金属酸化物膜層がp型ZnO膜層となるようにされ、前記N-P型金属酸化物半導電性複合構造はN-P型ZnO半導電性複合構造で、前記N-P型金属酸化物半導体デバイスはN-P型ZnO半導電性デバイスであることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

10

【請求項70】

請求項67記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層はp型金属酸化物材料であり、

ステップ(e3)の前記原料サブシステムはn型ドーパントを用いて動作して、前記p型金属酸化物基板層上にn型金属酸化物膜層を合成してP-N型金属酸化物半導電性複合構造を形成し、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスがP-N型金属酸化物半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

20

【請求項71】

請求項70記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層を構成する前記p型金属酸化物材料はp型ZnOであり、

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶ZnOで、それにより前記p型ZnO基板層上に合成された前記n型金属酸化物膜層がn型ZnO膜層となるようにされ、前記P-N型金属酸化物半導電性複合構造はP-N型ZnO半導電性複合構造で、かつ前記P-N型金属酸化物半導体デバイスはP-N型ZnO半導電性デバイスであることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項72】

請求項67記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層はn型金属酸化物材料であり、

前記金属酸化物プラズマ生成サブシステムの動作により、非ドーパ金属酸化物バッファ膜層が前記n型金属酸化物基板層上に合成され、

p型ドーパントを用いたステップ(e3)の前記原料サブシステムの動作により追加金属酸化物膜層が前記非ドーパ金属酸化物バッファ膜層上に合成されることで、前記非ドーパ金属酸化物バッファ膜層上にp型金属酸化物膜層を合成してN型非ドーパバッファ膜層/P型金属酸化物半導電性複合構造を形成し、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスがN型非ドーパバッファ膜層/P型金属酸化物半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

30

40

【請求項73】

請求項72記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記基板層を構成する前記n型金属酸化物材料はn型ZnOであり、

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶ZnOであって、それにより前記n型ZnO基板層上に合成された前記非ドーパバッファ膜層が非ドーパZnOバッファ膜層となるようにされ、また前記非ドーパZnOバッファ膜層上に合成された前記p型金属酸化物膜層はp型ZnO膜層であって、それにより、

前記N型非ドーパバッファ膜層/P型金属酸化物半導電性複合構造はN型非ドーパバッファ膜層/P型ZnO半導電性複合構造になると共に、前記N型非ドーパバッファ膜層/P型金属酸化物半導体デバイスはN型非ドーパバッファ膜層/P型ZnO半導体デバイス

50

となるようにされることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 7 4】

請求項 6 7 記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層は n 型金属酸化物材料であり、

最初にステップ (e 3) の前記原料サブシステムが p 型ドーパントを用いて動作して前記 n 型金属酸化物基板層上に重ドーブ p 型金属酸化物活性膜層を合成し、

p 型ドーパントを用いたステップ (e 3) の前記原料サブシステムの動作により追加金属酸化物膜層が前記重ドーブ金属酸化物活性膜層上に合成され、前記重ドーブ p 型金属酸化物活性膜層上に p 型金属酸化物膜層が合成されて N - P - P 型金属酸化物半導電性複合構造が形成され、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスが N - P - P 型金属酸化物半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

10

【請求項 7 5】

請求項 7 4 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記基板層を構成する前記 n 型金属酸化物材料は n 型 ZnO であり、

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶 ZnO であって、それにより前記 n 型 ZnO 基板層上に合成された前記重ドーブ p 型金属酸化物活性膜層が重ドーブ p 型 ZnO 活性膜層となるようにされると共に、前記重ドーブ p 型 ZnO 活性膜層上に合成された前記 p 型金属酸化物膜層は p 型 ZnO 膜層となるようにされ、それにより、

前記 N - P - P 型金属酸化物半導電性複合構造は N - P - P 型 ZnO 半導電性複合構造になると共に、前記 N - P - P 型金属酸化物半導体デバイスは N - P - P 型 ZnO 半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

20

【請求項 7 6】

請求項 6 7 記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層は n 型金属酸化物材料であり、

前記金属酸化物プラズマ生成サブシステムの動作により、非ドーブ金属酸化物バッファ膜層が前記 n 型金属酸化物基板層上に合成され、

p 型ドーパントを用いたステップ (e 3) の前記原料サブシステムの動作により第 1 の追加金属酸化物膜層が前記金属酸化物バッファ膜層上に合成されて前記非ドーブ金属酸化物バッファ膜層上に重ドーブ p 型金属酸化物活性膜層が合成され、

30

p 型ドーパントを用いたステップ (e 3) の前記原料サブシステムの動作により第 2 の追加金属酸化物膜層が前記重ドーブ p 型金属酸化物活性膜層上に合成されることで前記重ドーブ p 型金属酸化物活性膜層上に p 型金属酸化物膜層が合成されて、N 型非ドーブバッファ膜層 / P - P 型金属酸化物半導電性複合構造が形成され、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスが N 型非ドーブバッファ膜層 / P - P 型金属酸化物半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 7 7】

請求項 7 6 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記基板層を構成する前記 n 型金属酸化物材料は n 型 ZnO であり、

40

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶 ZnO であって、それにより前記 n 型 ZnO 基板層上に合成された前記非ドーブ金属酸化物バッファ膜層が非ドーブ ZnO バッファ膜層となるようにされ、また前記非ドーブ ZnO バッファ膜層上に合成された前記 p 型金属酸化物活性膜層は重ドーブ p 型 ZnO 活性膜層であると共に、重ドーブ p 型 ZnO 活性膜層上に合成された p 型金属酸化物膜層は p 型 ZnO 膜であって、それにより、

前記 N 型非ドーブバッファ膜層 / P - P 型金属酸化物半導電性複合構造は N 型非ドーブバッファ膜層 / P - P 型 ZnO 半導電性複合構造になると共に、前記 N 型非ドーブバッファ膜層 / P - P 型金属酸化物半導体デバイスは N 型非ドーブバッファ膜層 / P - P 型 ZnO 半導体デバイスとなるようにされることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 7 8】

50

請求項 67 記載のハイブリッドビーム堆積法において、
前記基板層は n 型金属酸化物材料であり、

ステップ (e 2) の前記原料サブシステムの一つ以上の相溶性合金原料を用いた動作、
およびステップ (e 3) の前記原料サブシステムの p 型ドーパントを用いた動作により、
前記 n 型金属酸化物基板層上に p 型金属系酸化物合金膜層を合成して N - P 型金属系酸化物合金半導電性複合構造を形成し、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスが N - P 型金属系酸化物合金半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 79】

請求項 78 記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層を構成する前記 n 型金属酸化物材料は n 型 ZnO であり、

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶 ZnO であって、それにより前記 n 型 ZnO 基板層上に合成された前記 p 型金属系酸化物合金膜層が p 型 ZnO 系合金膜層となるようにされ、前記 N - P 型金属系酸化物合金半導電性複合構造は N - P 型 ZnO 系合金半導電性複合構造で、前記 N - P 型金属系酸化物合金半導体デバイスは N - P 型 ZnO 系合金半導電性デバイスであることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 80】

請求項 67 記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層は p 型金属酸化物材料であり、

ステップ (e 2) の前記原料サブシステムの一つ以上の相溶性合金原料を用いた動作、
およびステップ (e 3) の前記原料サブシステムお n 型ドーパントを用いた動作により、
前記 p 型金属酸化物基板層上に n 型金属系酸化物合金膜層を合成して P - N 型金属系酸化物合金半導電性複合構造を形成し、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスが P - N 型金属系酸化物合金半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 81】

請求項 80 記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層を構成する前記 p 型金属酸化物材料は p 型 ZnO であり、

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶 ZnO であって、それにより前記 p 型 ZnO 基板層上に合成された前記 n 型金属系酸化物合金膜層が n 型 ZnO 系合金膜層となるようにされ、前記 P - N 型金属系酸化物合金半導電性複合構造は P - N 型 ZnO 系合金半導電性複合構造で、前記 P - N 型金属系酸化物合金半導体デバイスは P - N 型 ZnO 系合金半導電性デバイスであることを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 82】

請求項 67 記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層は n 型金属酸化物材料であり、

前記金属酸化物プラズマ生成サブシステムおよび前記ステップ (e 2) の原料サブシステムの動作により、非ドーパ金属系酸化物合金バッファ膜層が前記 n 型金属酸化物基板層上に合成され、

前記ステップ (e 2) の原料サブシステムの動作および p 型ドーパントを用いたステップ (e 3) の前記原料サブシステムの動作により追加金属系酸化物合金膜層が前記非ドーパ金属系酸化物合金バッファ膜層上に合成されることで、前記非ドーパ金属系酸化物合金バッファ膜層上に p 型金属系酸化物合金膜層が合成されて N 型非ドーパバッファ膜層 / P 型金属系酸化物合金半導電性複合構造が形成され、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスが N 型非ドーパバッファ膜層 / P 型金属系酸化物合金半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 83】

請求項 82 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記基板層を構成する前記 n 型金属酸化物材料は n 型 ZnO であり、

10

20

30

40

50

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶 ZnO であって、それにより前記 n 型 ZnO 基板層上に合成された前記非ドーパ金属系酸化物合金バッファ膜層が非ドーパ ZnO 系合金バッファ膜層となるようにされ、前記非ドーパ ZnO 系合金バッファ膜層上に合成された前記 p 型金属系酸化物合金膜層は p 型 ZnO 系合金膜層であると共に、非ドーパ ZnO 系合金バッファ膜層上に合成された p 型金属系酸化物合金膜層は p 型 ZnO 系合金膜であって、それにより、

前記 N 型非ドーパバッファ膜層 / P 型金属系酸化物合金半導電性複合構造は N 型非ドーパバッファ膜層 / P 型 ZnO 系合金半導電性複合構造となり、前記 N 型非ドーパバッファ膜層 / P 型金属系酸化物合金半導体デバイスは N 型非ドーパバッファ膜層 / P 型 ZnO 系合金半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

10

【請求項 84】

請求項 67 記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層は n 型金属酸化物材料であり、

ステップ (e2) の前記原料サブシステムの一つ以上の相溶性合金原料を用いた動作、およびステップ (e3) の前記原料サブシステムの p 型ドーパントを用いた動作により前記 n 型金属酸化物基板層上に重ドーパ p 型金属系酸化物合金活性膜層を合成し、

一つ以上の相溶性合金原料を用いたステップ (e2) の前記原料サブシステムの動作および p 型ドーパントを用いたステップ (e3) の前記原料サブシステムの動作により追加金属系酸化物合金膜層が前記重ドーパ金属系酸化物合金活性膜層上に合成されて、前記重ドーパ p 型金属系酸化物合金活性膜層上に p 型金属系酸化物合金膜層が合成されて N - P - P 型金属系酸化物合金半導電性複合構造が形成され、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスが N - P - P 型金属系酸化物合金半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

20

【請求項 85】

請求項 84 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記基板層を構成する前記 n 型金属酸化物材料は n 型 ZnO であり、

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶 ZnO であって、それにより前記 n 型 ZnO 基板層上に合成された前記重ドーパ p 型金属系酸化物合金活性膜層が重ドーパ p 型 ZnO 系合金膜層となるようにされ、前記重ドーパ p 型 ZnO 系合金活性膜層上に合成された前記 p 型金属系酸化物合金膜層は p 型 ZnO 系合金膜層であって、それにより、

30

前記 N - P - P 型金属系酸化物合金半導電性複合構造は N - P - P 型 ZnO 系合金半導電性複合構造となり、前記 N - P - P 型金属系酸化物合金半導体デバイスは N - P - P 型 ZnO 系合金半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 86】

請求項 67 記載のハイブリッドビーム堆積法において、

前記基板層は n 型金属酸化物材料からなるものであり、

前記金属酸化物プラズマ生成サブシステムおよび前記ステップ (e2) の原料サブシステムの動作により、非ドーパ金属系酸化物合金バッファ膜層が前記 n 型金属酸化物基板層上に合成され、

40

ステップ (e2) の前記原料サブシステムの動作および p 型ドーパントを用いたステップ (e3) の前記原料サブシステムの動作により第 1 の追加金属系酸化物合金膜層が前記金属系酸化物合金バッファ膜層上に合成されて、前記非ドーパ金属系酸化物合金バッファ膜層上に重ドーパ p 型金属系酸化物合金活性膜層が合成され、

ステップ (e2) の前記原料サブシステムの動作および p 型ドーパントを用いたステップ (e3) の前記原料サブシステムの動作により第 2 の追加金属系酸化物合金膜層が前記重ドーパ金属系酸化物合金活性膜層上に合成されることで前記重ドーパ p 型金属系酸化物合金活性膜層上に p 型金属系酸化物合金膜層が合成されて、N 型非ドーパバッファ膜層 / P - P 型金属系酸化物合金半導電性複合構造が形成され、それにより前記ハイブリッドビーム堆積法によって形成された前記半導体デバイスが N 型非ドーパバッファ膜層 / P - P

50

型金属系酸化物合金半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 87】

請求項 86 記載のハイブリッドビーム堆積法において、前記基板層を構成する前記 n 型金属酸化物材料は n 型 ZnO であり、

前記金属酸化物ターゲット材料は多結晶 ZnO であって、それにより前記 n 型 ZnO 基板層上に合成された前記非ドープ金属系酸化物合金バッファ膜層が非ドープ ZnO 系合金バッファ膜層となるようにされ、前記非ドープ ZnO 系合金バッファ膜層上に合成された前記 p 型金属系酸化物合金活性膜層は重ドープ p 型 ZnO 系合金活性膜層であって、前記重ドープ p 型 ZnO 系合金活性膜層上に合成された p 型金属系酸化物合金膜層は p 型 ZnO 系合金膜であり、それにより、

前記 N 型非ドープバッファ膜層 / P - P 型金属系酸化物合金半導電性複合構造は N 型非ドープバッファ膜層 / P - P 型 ZnO 系合金半導電性複合構造となり、前記 N 型非ドープバッファ膜層 / P - P 型金属系酸化物合金半導体デバイスは N 型非ドープバッファ膜層 / P - P 型 ZnO 系合金半導体デバイスとなるようにされたことを特徴とするハイブリッドビーム堆積法。

【請求項 88】

請求項 68 記載のプロセスによって作製された N - P 型金属酸化物半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 89】

請求項 69 記載のプロセスによって作製された N - P 型 ZnO 半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 90】

請求項 70 記載のプロセスによって作製された P - N 型金属酸化物半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 91】

請求項 71 記載のプロセスによって作製された P - N 型 ZnO 半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 92】

請求項 72 記載のプロセスによって作製された N 型非ドープバッファ膜層 / P 型金属酸化物半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 93】

請求項 73 記載のプロセスによって作製された N 型非ドープバッファ膜層 / P 型 ZnO 半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 94】

請求項 74 記載のプロセスによって作製された N - P - P 型金属酸化物半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 95】

請求項 75 記載のプロセスによって作製された N - P - P 型 ZnO 半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 96】

請求項 76 記載のプロセスによって作製された N 型非ドープバッファ膜層 / P - P 型金属酸化物半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 97】

請求項 77 記載のプロセスによって作製された N 型非ドープバッファ膜層 / P - P 型 ZnO 半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 98】

請求項 78 記載のプロセスによって作製された N - P 型金属系酸化物合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 99】

10

20

30

40

50

請求項 79 記載のプロセスによって作製された N - P 型 ZnO 系合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 100】

請求項 80 記載のプロセスによって作製された P - N 型金属系酸化物合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 101】

請求項 81 記載のプロセスによって作製された P - N 型 ZnO 系合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 102】

請求項 82 記載のプロセスによって作製された N 型非ドープバッファ膜層 / P 型金属系酸化物合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。 10

【請求項 103】

請求項 83 記載のプロセスによって作製された N 型非ドープバッファ膜層 / P 型 ZnO 系合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 104】

請求項 84 記載のプロセスによって作製された N - P - P 型金属系酸化物合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 105】

請求項 85 記載のプロセスによって作製された N - P - P 型 ZnO 系合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。 20

【請求項 106】

請求項 86 記載のプロセスによって作製された N 型非ドープバッファ膜層 / P - P 型金属系酸化物合金半導体デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 107】

請求項 87 記載のプロセスによって作製された N 型非ドープバッファ膜層 / P - P 型 ZnO 系合金半導体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】

この出願は、2002年8月28日に出願された、金属酸化物 ZnO 膜、p 型 ZnO 膜、および ZnO 系 II - VI 族化合物半導体デバイス作製用ハイブリッドビーム堆積システムおよび方法という名称の、米国仮特許出願第 60 / 406,500 号に基づくと共にその出願からの優先権を主張するものである。 30

【0002】

この発明は、半導体用途向けの金属酸化物膜および金属系酸化物合金膜の形成システムおよび方法に関し、特に金属酸化物 ZnO 膜、p 型 ZnO 膜、発光ダイオード (LED)、およびレーザダイオード (LD)、フォトダイオード、ならびにガスセンサなどの ZnO 系 II - VI 族化合物半導体デバイス、およびヘテロ接合バイポーラトランジスタ (HBT) および電界効果トランジスタ (FET) などのバイポーラ / ユニポーラ半導体デバイスを作製するハイブリッドビーム堆積 (HBD) システムおよび方法に関する。 40

【背景技術】

【0003】

酸化亜鉛 (ZnO) 膜は圧電デバイスおよび導波路デバイス用として幅広く研究されてきた。青色発光デバイス (青色 LED) や青色レーザダイオード (青色 LD) などの光学デバイスの作製に適した材料として、GaN が先行技術により公知にされている。GaN は、青色 LD の平均寿命を室温で 10,000 時間まで延ばすことを目的に使用されてきた。ZnO 膜の光学的性質は GaN にきわめてよく類似しており、かつ両者は同一の結晶構造すなわちウルツ鉱型構造を有して格子不整合が小さいため、窒化ガリウム (GaN) 膜応用品は ZnO 薄膜による置換えが可能である。

【0004】

ZnO膜とGaN膜との結晶構造および光学的性質が類似していることから、ZnO膜は、短波長（超紫外、紫外、および青）光電気工学的および光学的応用品に対する有力候補である。ZnOは、その物理的性質により上記応用品に対してGaNよりも魅力ある候補となっている。例えば、きわめて欠陥密度の低い高品質のZnO膜が合成可能で、高品質のZnO基板をホモエピタキシャル成長用に利用できると共に、きわめて純度の高い単色光発光源がZnO膜によって提供されている。また、ZnOは広バンドギャップ半導体材料（室温で約3.4 eVのEg）であって、比較的硬質の材料である。ZnOのZnとOとの結合の強さはGaNのGaとNとの結合より大きい。この結合強度の相違はp型ドーピングにおいて著しく異なる結果をもたらす。ZnOの融点温度は（GaNの融点温度が約1700 であるのに対し）約2000 である。つまり、ZnOは、ドーピングやオーミック接触の形成ならびにデバイス作製に伴う高温アニールおよび高温処理プロセスに対して十分に安定である。その他にZnO薄膜の魅力的な特性として、（室温においても）励起子によるきわめて強い自然放出および誘導放出があること、および大面積ZnO基板を入手しやすいことなどがある。

【0005】

ZnO膜に基づく半導体デバイスの開発には、高品質のn型およびp型のZnO膜を連続して迅速に作製できることが必要である。半導体応用品などの種々の応用に向けた、様々な薄膜作製もしくは薄膜合成方法が先行技術により明らかにされている。それら方法として、化学的気相成長法（CVD）、分子線エピタキシ（MBE）、およびパルスレーザー堆積法（PLD）等がある。電子サイクロトロン共鳴化学的気相成長法（ECR-CVD）、有機金属気相成長法（MOCVD）、および固体ソースまたはガスソースMBE（SMBEまたはGMBE）等は上記諸方法の特殊な変形であり、堆積材料ソースの物理的形態を重視したものであるが、これらもまた薄膜作製もしくは薄膜合成の技術分野で公知のものである。

【0006】

PLDは最適な酸化物材料成長方法の一つであるが、高品質のZnO膜の合成のためには改良の要がある。例えば、均一にドーブされたZnO膜を合成するために、レーザーアブレーション用ターゲットは、ドーパント材料と高純度ZnO材料との均一な混合が得られるものでなければならない。同時に、このようなターゲット中のZnO母材に対するドーパント材料の混合比は、半導体デバイス応用品に要求される任意のレベルのキャリア密度が得られるものでなければならない。残念ながら、これらの条件を満たすターゲットの作製はきわめて難しい。

【0007】

前述の各方法の中で、MBE法は、高品質の薄膜合成および量子井戸デバイスの作製用としてきわめて有用であり、特に、低温低圧条件下で結晶形成を行い得るように、堆積材料ソースが低い融点温度と高い蒸気圧とを有している場合に有用である。例えば、GaAs膜およびセレン化亜鉛（ZnSe）膜はMBEを用いた膜合成に適した材料と言える。ある従来形MBE法では、高純度の亜鉛分子線と高純度の酸素分子線とで構成される別々のソースを用いてZnO膜の合成が行われる。亜鉛成分に対する酸素成分の有効圧力比は、このMBE法を用いて高品質のZnO膜を合成する上での臨界制約条件となるものである。酸素欠陥を無くすために酸素成分は過圧状態にされていなければならない。しかしながら、MBE装置の酸化という悪影響が生じるために、上記MBE法では酸素成分を過圧状態にするには限界があり、このことが高品質のZnO膜の最大成長速度を制限している。従来形のCVD法にもこの酸化による制約の問題がある。

【0008】

周知のように、高温かつ高圧下で成長させたSiC膜およびGaN膜の結晶の質は、低温かつ低圧で成長させたSiC膜およびGaN膜より良好である。高温かつ高圧でのSiC膜およびGaN膜の成長はMOCVD法を用いて行われる。このため、MOCVD法はGaN系材料等を用いた短波長発光デバイスの作製法として一般的なものになっている。MBE法はSiCやGaNなどの広バンドギャップ硬質材料の成長に対してMOCVD法

10

20

30

40

50

よりは適していないが、MOCVD法に比べてMBE膜の成長プロセスは簡単で、理解しやすく、かつ制御しやすいため、これもまた好適とされている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

半導体応用品向けの低い電気抵抗値および高いホール移動度値を有する、非ドーブ（半絶縁性）およびドーブされた（n型および/またはp型）ZnO薄膜を合成するための、一つ以上の簡単かつ効率的な方法およびそれに関連した装置を提供することが必要とされている。このような方法および装置は、高品質の金属酸化物薄膜の最大成長速度に順応した、利用可能な反応性酸素のフラックス密度を供給しつつ、比較的低い酸素圧での該ZnO膜の合成を促進するものでなければならない。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によるハイブリッドビーム堆積（HBD）システムおよび方法では、パルスレーザ堆積（PLD）法および装置とラジカル酸素高周波プラズマ流を供給する装置および方法との特有の組み合わせが使用され、それにより堆積用基板位置での利用可能な反応性酸素のフラックス密度が効果的に高められて、金属酸化物薄膜が効果的に合成される。さらに本発明のHBDシステムおよび方法では、PLD装置および方法と組み合わせさせた分子線エピタキシ（MBE）法および/または化学的気相成長（CVD）法と、ドーブされた金属酸化物薄膜合成用の元素ドーパントを供給するラジカル酸素高周波プラズマ流とが統合される。

20

【0011】

以下の本発明の詳細な説明を添付図面と関連して考察しつつ参照することにより、本発明およびそれに伴う本発明の特徴および効果をより十分に理解することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

図面を参照する。図中、同一の参照数字は複数の図を通して同一または類似の部品を表している。図1に、ZnO薄膜層などの高品質の金属酸化物膜の合成ならびにそれらn型およびp型ZnO薄膜層を組み込んだ半導体デバイスを作製する、本発明のハイブリッドビーム堆積（HBD）システム10を示す。HBDシステム10は、パルスレーザ堆積（PLD）とラジカル酸素高周波プラズマ流との特有の組合せにより利用可能な反応性酸素のフラックス密度を高めて、金属酸化物薄膜層を効果的に作製するようになっている。また、HBDシステム10では、ドーパント原子を含む薄膜合成のために、PLD装置と組み合わせさせた分子線エピタキシ（MBE）法および/または化学的気相成長（CVD）法とラジカル酸素高周波プラズマ流とが統合されている。

30

【0013】

HBDシステム10は、堆積室12、ターゲットアセンブリ14、高周波反応性ガスソース16、原料サブシステム17であって好適には一つ以上の固体ソースデバイス18および/またはガス/化学的気相装置20で構成されるサブシステム17、金属酸化物プラズマ生成（MOPG）サブシステム22、排気アセンブリ24、基板アセンブリ26、および測定装置28を含む。堆積室12は、ターゲットアセンブリ14、高周波反応性ガスソース16、原料サブシステム17、MOPGサブシステム22、排気アセンブリ24、基板アセンブリ26、および該堆積室と組み合わせさせた測定装置28を統合する手段となるように構成および作製されている。また、堆積室12は、所定の温度および圧力範囲において、本発明によるHBD法を用いた薄膜合成に用いられるターゲット、原料および反応性ガスの封じ込め構造としても機能する。

40

【0014】

ターゲットアセンブリ14は、ターゲット30を堆積室12内に搭載し、搭載されたターゲット30をレーザサブシステム22および基板アセンブリ26に対して位置決めし、アブレーションの間該ターゲット30を回転させるように構成されて動作する機構により

50

構成されている。ターゲット30は、当業者に周知のように、作製される金属酸化物膜の種類に応じて選択される金属酸化物である。ここに述べた本発明によるHBD法を用いた膜合成の場合、ターゲット30は高純度の酸化亜鉛(多結晶ZnO)のスラッグで構成される。

【0015】

高周波反応性ガスソース16の動作により高周波反応性ガスプラズマ流が堆積室12内に導入されて(図1の参照数字16_{RPS}参照)、本発明によるHBD法を用いた金属酸化物合成のための反応性ガスの動作環境が与えられる。本記載のHBD法の場合、高周波プラズマ流は高周波酸素プラズマ流であって、堆積室12の内圧を例えば約 10^{-5} Torrの低レベルに保持しつつ、ZnOの結晶化におけるZnとOとの結合効率を高めるプラズマ流である。

10

【0016】

例えば一つ以上の固体ソースデバイス18および/またはガス/化学的気相装置20などの原料サブシステム17は、本発明によるHBDシステムを用いて、例えばp型またはn型のZnO膜、またはZnO系合金膜などの、非ドーブ金属系酸化物合金膜および/またはドーブされた金属酸化物膜および/または金属系酸化物合金膜を成長させるための、一つ以上の原料をそれぞれ原子状またはガス状で堆積室12に導入する手段となるものである。図1に例示したようにクヌーセン型流出セル(Kセル)18Aおよび電子ビームセル18B式エバポレータなどの一つ以上の固体ソースデバイス18は、例えば 10^{-5} Torrより低い低圧動作環境で原料を元素状態で堆積室12に効果的に導入する好適な手段となる。当業者に明らかなように、固体ソースデバイス18は、Kセル18Aおよび/または電子ビームセル18Bに加えて、またはその代わりに一つ以上のクラッカセルを含んでもよい。ガス/化学的気相装置20は、MOCVDプロセスで用いられるドーピング手順と同様に、特に酸化が問題となる条件下で原料をガス状で高圧環境の堆積室12の動作環境中に効果的に導入する別の手段となる。原料サブシステム17によって、元素状態および/またはガス状で原料を堆積室12の動作環境中に導入する上での適応性が、従来のMBE、CVD、およびPLD法よりも高められている。

20

【0017】

MOPGサブシステム22の構成および動作により、ターゲット材料30がアブレーションされてもしくは蒸発して、本発明によるHBD法を用いた膜合成用の堆積室12内に、高エネルギーの指向性金属や、Zn, Oなどの酸化物プラズマブルームが形成される(図1の参照数字30DDP参照)。MOPGサブシステム22は、本発明のHBD法で用いられるアブレーション/蒸着ビーム(例えばパルスレーザー堆積用レーザービームまたは電子ビーム蒸着用電子ビームなど)を生成するソース22Sおよび生成されたアブレーション/蒸着ビームを堆積室12内のターゲットアセンブリ14に搭載されたターゲット30に指向およびフォーカスさせる機構22M(例えばレーザービーム用フォーカスレンズまたは電子ビーム用フォーカスマグネットまたは電磁マグネットなど)を含む。ここに述べた、本発明によるHBDシステム10を用いたHBD法の実施形態の場合、MOPGサブシステム22は、ビームソース22Sが 193nm で動作するパルスフッ化アルゴン(ArF)エキシマレーザーであるレーザーサブシステムになっている。

30

40

【0018】

レーザービームソース22Sによるターゲット30のアブレーションによって生成したZn, Oの高エネルギー指向性プラズマブルームと高周波反応性ガスソース16によって注入された高周波酸素プラズマ流との組み合わせによって基板アセンブリ26近傍の動作環境における利用可能な反応性酸素のフラックス密度が効果的に高められ、それにより本発明によるHBDシステム10を用いた高品質のドーブまたは非ドーブの金属酸化物膜およびドーブまたは非ドーブの金属系酸化物合金膜の合成が促進される。

【0019】

排気アセンブリ24の構成および動作により、未使用の酸素ガスが薄膜合成の間堆積室12から連続して排気され、それにより堆積室12であってここに述べた本発明のHBD

50

法を用いた高周波反応性ガスソース16から放出された高周波酸素プラズマ流によって連続的に再充填される堆積室12内の動作環境がより有効なものになる。本記載の実施形態の場合、排気アセンブリ24は、排気アセンブリ24のターボ分子ポンプの導入口の位置に高周波クラッカを含む。導入口の寸法（本記載の実施形態の場合は8インチ）は高周波反応性ガスソース16によって注入される高周波酸素プラズマ流の寸法より大きくされており、この幾何学的条件によって、堆積室12内の薄膜合成用の動的背圧を必要に応じた低レベルに保持できるようになっている。

【0020】

基板アセンブリ26は、堆積室12内の基板32の位置決めであって、ビームソース22Sによって生成された高エネルギーの指向性ZnOプラズマブルーム、高周波反応性ガスソース16によって注入される高周波酸素プラズマ流、および原料サブシステムによって導入される全原料を、堆積による膜合成用基板32に最適に入射させるようにする位置決めを行うように構成されかつ動作する。また、基板アセンブリ26は、シリコンカーバイド(SiC)やモリブデンシリサイド(MoSi₂)ヒータなどの耐酸素ヒータ26Hであって、熱エネルギーを基板32に伝えて本発明のHBD法を用いた薄膜合成の間に必要に応じて元素の拡散やマイグレーションが誘起されるようにするヒータを含む。

【0021】

前述のHBDシステム10の実施形態の場合、ターゲット30および基板32間の距離は約1cm乃至約100cmの範囲内で好適には約18cmであり、高周波反応性ガスソース16および基板32間の距離は約5cm乃至約100cmの範囲内で好適には約14cmであり、固体ソースデバイス18および基板32間の距離は約5cm乃至約100cmの範囲内で好適には約17cmであり、ガス/化学的気相サブシステム20および基板32間の距離は約5cm乃至約100cmの範囲内で好適には約15cmである。

【0022】

測定装置28は、基板32上に合成される全ての薄膜（または膜の組み合わせ）の厚みを測定する手段となっている。図1に示した本記載のHBDシステム10の実施形態の場合、測定装置28は、半透明薄膜の厚さを測定するように構成されかつ動作するエリプソメータである。このエリプソメータ28は二つの補助ユニットで構成され、一方のユニットはヘリウム/ネオン(He/Ne)レーザおよび偏光子からなり、もう一方の補助ユニットはアナライザおよび検出器からなる。

【0023】

図2に、前述のHBDシステム10を用いて非ドーパZnO薄膜層を合成するための、本発明によるHBD法100の一実施形態を示す。このHBD法100の場合、基板32は(0001)-Al₂O₃材(サファイア)で、ターゲット30は多結晶酸化亜鉛(ZnO)のスラッグであった。

【0024】

第1のステップ102で、膜合成用基板32が準備される。この準備ステップ102では基板32を基板アセンブリ26と併せて搭載するステップのみからなっている。ただし、搭載前に基板32を脱汚染処理することが好ましい。依って、サブステップ102-1で基板32は、高純度アセトン、次にメタノール、最後に脱イオン水を用いて、約室温から約200の範囲内で好適には約70の温度で各溶液中で約10分間超音波洗浄した後、約室温から約200の範囲内で好適には約70の温度で約10分間脱イオン純水に数回、好適には2回浸漬することにより脱汚染される。次にサブステップ102-2で、脱汚染された基板32は基板アセンブリ26を用いて堆積室12内に搭載される(図2A参照)。

【0025】

ステップ104で、搭載された基板32は、所定の条件、すなわち所定の処理期間、高周波出力レベル、および堆積室12内の動作環境の温度および圧力レベル等の条件下で、高周波酸素プラズマ流を高周波反応性ガスソース16から搭載後基板32の膜合成面に指向させることによりさらに処理される。すなわち、高周波酸素プラズマ流は、約30秒乃

10

20

30

40

50

至約3時間の範囲内で好適には約30分間の所定の処理期間、搭載後基板32に指向される。高周波反応性ガスソース16は、約100W乃至約2000Wの範囲内で好適には約350Wの所定の高周波出力レベルで動作する。堆積室12内の動作環境の所定の処理温度は約200乃至約2000の範囲内で好適には約800に保持され、また堆積室12内の高周波酸素プラズマ流の所定の動圧は約 1×10^{-6} Torr乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には約 1×10^{-5} Torrに保持される。

【0026】

次にステップ106で、搭載後基板32の温度を約200乃至約1500の範囲内で好適には約650の所定の膜合成温度で安定させる。約1/min乃至約100/minの範囲内で好適には約20/minの所定の速度で搭載後基板32の温度変化が生じるようにして、搭載後基板32を所定の膜合成温度で安定化させる。

10

【0027】

搭載後基板32が所定の膜合成温度で安定化すると、ステップ108で薄膜合成が実行される。HBD法100の場合、この膜合成は、レーザサブシステム22の作動、および堆積室12の動作環境を所定の動圧に保つことならびに搭載後基板32をステップ106で確立された所定の膜合成温度に保つことで実行される。作動したレーザサブシステム22により生成されたパルスArFエキシマレーザビームがターゲット30にフォーカスされ、それによりターゲット30がアブレーションされて、基板32の膜合成表面に堆積されるZnOの高エネルギーの指向性プラズマブルームが生成され、ZnO薄膜層が合成される。レーザサブシステム22は、パルス数、パルスエネルギーレベル、膜合成(堆積)期間、およびターゲット回転速度等の所定の膜合成条件下で動作する。レーザビームソース22Sは、約1Hz乃至約5kHzの範囲内で好適には約10Hzの所定のパルス数で動作する。パルスレーザビームは、約10mJ乃至約1000mJの範囲内で好適には約100mJの所定のパルスエネルギーレベルを有する。所定の膜合成期間は約30分であった。ターゲットアセンブリ14の動作により、ターゲット30は約0.5rpm乃至約10rpmの範囲内で好適には約1rpmの所定の回転速度で回転する。高周波酸素プラズマ流の動的背圧はステップ104で規定された圧力に保持され、基板32はステップ106で規定された所定の膜合成温度に保持される。

20

【0028】

次にステップ110で、所定の期間が経過した後膜合成プロセスは終了される。これに伴いレーザサブシステム22の動作が停止される。

30

【0029】

レーザサブシステム22の動作停止後、ステップ108の間に形成されたZnO膜は、ステップ112で高周波反応性ガスソース16により生成された高周波酸素プラズマ流によって所定の処理期間および所定の動圧下で処理され(基板32はステップ106で確立された所定の膜合成温度に保持されている)、それにより本発明によるHBD法100を用いたZnO薄膜層の合成が完了する。前記所定の処理期間は、約1分乃至約10時間の範囲内で好適には約30分である。前記所定の動圧は、約 1×10^{-6} Torr乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には約 5×10^{-5} Torrである。

【0030】

40

所定の処理期間が経過した後、ステップ114で基板32の温度は所定の速度で室温まで下げられる。この基板32の所定の降温速度は、約1/min乃至約100/minの範囲内で好適には約10/minである。基板32が室温で安定化すると、高周波ガスソース16の動作を停止することにより高周波酸素プラズマ流が停止されてステップ114が完了する。

【0031】

先の段落で述べたHBD法100を用いて合成されたZnO薄膜の結晶モホロジを調べるために、このZnO膜を、CuK_α放射を用いたX線回折(XRD)により測定した。XRD測定に用いたこのZnO膜の厚さは約650である。図3にHBD法100によって合成されたZnO膜の(0002)ピークを示す。ピークは $2\theta = 34.55^\circ$ の位

50

置に見られる。このピーク位置は、膜とサファイア基板 3 2 との格子不整合（約 3 2 %）により生じた引っ張り歪みに起因して、基板に垂直な Z n O 薄膜の格子定数がバルク Z n O の格子定数である 5 . 2 1 3 に比べて 5 . 1 8 5 に減少していることを示している。（0 0 0 2）ピークでの ロッキングカーブの F W H M は約 5 角度分であり、これは光電気工学応用品として十分なものである。この X R D 結果はこれまで報告された中の最良の結果の一つである。面内 X R D 測定によると、サファイア基板 3 2 に合成された Z n O 薄膜は六方晶構造を有している。これらの X R D 結果は、H B D 法 1 0 0 の膜合成パラメータをさらに適正化することおよび / またはポストアニーリング工程を H B D 法 1 0 0 の一部として組み込むことによって改善し得る。前述の H B D 法 1 0 0 を用いて合成された Z n O 薄膜の優れた結晶の質は、H B D 法 1 0 0 が単結晶 Z n O 薄膜の合成に対して高い有用性を備えていることを示している。

10

【 0 0 3 2 】

前述の H B D 法 1 0 0 により合成された Z n O 薄膜の光学的性質を調べるために、フォトルミネセンス（P L）分光測定を行った。上記 Z n O 薄膜の光励起には波長 3 2 5 n m のヘリウム・カドミウム（H e - C d）レーザを用いた。1 1 ° K での Z n O 薄膜の P L スペクトルを図 4 に示す。3 . 3 6 2 e V の狭幅の強いピークはドナー束縛励起子発光である。このピークの F W H M は 6 m V より小さく、これはこれまでの最良の結果の一つである。P L D 法によって合成された Z n O 膜の P L 結果に比べて、本発明による H B D 法 1 0 0 によって合成された Z n O 膜の光学的品質は先行技術の P L D 法による Z n O 薄膜よりも向上している。約 2 . 2 e V のブロードなピークは、合成された Z n O 薄膜中の構造欠陥に起因すると考えられる。この構造欠陥は格子不整合現象に起因するものである。

20

【 0 0 3 3 】

本発明による H B D 法の別の実施形態 1 0 0 A を図 5 , 5 A に示す。この H B D 法 1 0 0 A は、0 . 5 乃至 1 μ m の範囲内の所定の厚さを有する Z n O 薄膜の合成に基づくこと以外は、前述の H B D 法 1 0 0 と同様のものである（H B D 法 1 0 0 では所定の膜合成期間での Z n O 薄膜の合成をベースとしている）。この H B D 法 1 0 0 A の場合、基板 3 2 は好適にはサファイアではなく Z n O や S i C などの物質でできている。ターゲット 3 0 は好適には多結晶 Z n O からなるものである。

【 0 0 3 4 】

H B D 法 1 0 0 A の準備ステップ 1 0 2 A は、基板 3 2 の超音波洗浄前に実施される脱汚染サブステップが追加されること以外は前述の H B D 法 1 0 0 の準備ステップ 1 0 2 と同様である。サブステップ 1 0 2 A - 0 で、基板 3 2 を先ず一つ以上の溶剤で洗浄して該基板の膜合成面の平滑化を助長して、高品質の薄膜合成を促進する。この浸漬サブステップ 1 0 2 A - 0 で使用可能な代表的な溶剤の種類例として、トリクロロエタノール、トリクロロエチレン、トリクロロメタン、トリクロロエタン、およびトリクロロ酢酸があり、好適にはトリクロロエタンである。基板 3 2 は最初に、約 1 分ないし約 6 0 分の範囲内で好適には約 1 0 分間、約室温から約 2 0 0 ° C の範囲内で好適には約 7 0 ° C の温度でトリクロロエタンに浸漬され、次いで約 1 分ないし約 6 0 分の範囲内で好適には約 1 0 分間、約室温から約 2 0 0 ° C の範囲内で好適には約 7 0 ° C の温度で脱イオン水に浸漬されて、サブステップ 1 0 2 A - 0 が終了する。H B D 法 1 0 0 A のサブステップ 1 0 2 A - 1 および 1 0 2 A - 2 は、それぞれ前述の H B D 法 1 0 0 のサブステップ 1 0 2 - 1 および 1 0 2 - 2 と同一である。

30

40

【 0 0 3 5 】

同様に、H B D 法 1 0 0 A のステップ 1 0 4 A , 1 1 0 A , 1 1 2 A および 1 1 4 A は、それぞれ前述の H B D 法 1 0 0 のステップ 1 0 4 , 1 1 0 , 1 1 2 および 1 1 4 と同一である。H B D 法 1 0 0 A のステップ 1 0 6 A は、所定の膜合成温度が（前述の H B D 法 1 0 0 のステップ 1 0 6 での 6 5 0 ° C ではなく）好適には約 5 5 0 ° C であること以外は前述の H B D 法 1 0 0 のステップ 1 0 6 と同様である。ステップ 1 0 6 A の所定の膜合成温度範囲は前述のステップ 1 0 6 で述べた温度範囲と同様である。また、ステップ 1 0 6 A での温度変化速度範囲および好適な温度変化速度は、前述のステップ 1 0 6 で述べたもの

50

と同一である。

【0036】

HBD法110Aのステップ108Aは、膜合成プロセスの制御パラメータすなわち膜合成を終了させるパラメータが、(HBD法100のステップ108では時間すなわち所定の膜合成期間が膜合成の制御因子であるのに対し)合成されるZnO薄膜の厚さであること以外は前述のHBD法100のステップ108と同様である。ステップ108Aは、基板32に合成されるZnO膜が約0.5μm乃至約1μmの範囲内で好適には約0.7μmの所定の厚さを有した時点で完了するとみなされている。測定装置28は、合成されるZnO薄膜が所定の膜合成厚さに達した時点を確認するために、ステップ108Aの膜合成プロセスの間モニターされる。

10

【0037】

図6に、前述のHBDシステム10を用いてp型(ドーパされた)ZnO薄膜を合成するための、本発明によるHBD法200の一実施形態を示す。HBD法200は、以下に詳述する、搭載後基板の温度安定化後の追加処理ステップ、薄膜合成の実行ステップ、および薄膜合成の終了ステップ以外は、前述のHBD法100Aと同一のステップ(および条件)を含む。ここでは砒素(As)をp型ZnO膜合成用のドーパント材料として用いてHBD法200の説明を行う。As以外のドーパント材料を本発明によるHBD法200に用いてもよく、それら材料も本発明の範囲内であることは当業者に明らかである。

【0038】

ステップ206で搭載後基板32の温度が安定すると(前述のステップ106Aについての開示内容参照)、安定化した基板32は、ステップ207で所定の条件すなわち所定の処理期間および動圧下で酸素プラズマ流による追加処理を施される(搭載後基板32はステップ206で得られた所定の膜合成温度に保持されている)。酸素プラズマ流の所定の動圧は、約 1×10^{-6} Torr乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には約 1×10^{-5} Torrである。所定の処理期間は、約1秒乃至約2時間の範囲内で好適には約10分である。

20

【0039】

ステップ208で、ドーパされた金属酸化物(例えばZnO)薄膜を合成するプロセスが実行される。図6Aに示すように、ステップ208はサブステップ208Aおよび208Bで構成される。サブステップ208Aにおいて、レーザビームソース22Sの動作により、ターゲット30にフォーカスされるパルスArFエキシマレーザが生成され、それによりターゲット30がアブレーションされて、ドーパされたZnO薄膜合成用基板32に堆積されるZn, Oの高エネルギー指向性プラズマブルームが生成される。このステップ208Aでのレーザビームソース22Sの動作パラメータは、HBA法100Aのステップ108Aに関連して前述したパラメータと同一である。

30

【0040】

ステップ208Bで、ドーパされたZnO膜を合成するために、図1に関連して前述した一つ以上の原料手段、すなわちサブシステム18および/または20が作動して、基板32上に同時堆積されるドーパント(元素状の)流を供給する。本記載のHBD法200の実施形態の場合、Kセル18Aは、基板32に堆積されてp型ZnO薄膜を合成する元素Asを供給する働きをするAs分子ビームを供給する働きをする。ステップ208Bにおいて、Kセル18Aの温度は所定の速度で室温から所定の膜合成温度まで徐々に上昇せられる。この所定の速度は、約1/min乃至約100/minの範囲内で好適には約30/minである。Kセル18Aの所定の膜合成温度は、約50乃至約400の範囲内で好適には約120乃至約200である。当業者に明らかのように、Asのドーピング濃度をKセル18Aの所定の膜合成温度を変えることによって変化させて、合成されるp型ZnO薄膜のキャリア濃度を変化させることができる。Kセル18Aが所定の膜合成温度で安定化すると、Kセル18Aのシャッタを開けてAs分子ビームを基板32に指向させ、p型ZnO薄膜の合成を行う。

40

【0041】

50

前述のHBD法100のステップ108Aと同様に、ステップ208の堆積過程の間、高周波酸素プラズマ流の動圧はステップ204で規定された圧力に保持される。同様に、ステップ208の堆積過程の間、基板32はステップ206で規定された所定の膜合成温度に保持される。合成されるZnO薄膜が所定の膜合成厚さに達した時点を確認するために、測定装置28はステップ208の膜合成プロセスの間モニタされる。本記載の実施形態の場合、p型ZnO薄膜の所定の膜合成厚さは約0.5 μm 乃至約1 μm の範囲内で好適には約0.7 μm である。

【0042】

ステップ210において、p型ZnO膜が所定の膜合成厚さに達すると、ドーブされた薄膜の合成プロセスは終了する。図6Bに示すように、ステップ210はサブステップ210Aおよび210Bで構成される。ステップ210Aでレーザサブシステム22の作動が停止される。ステップ210Bにおいて、Kセル18Aの温度は、約1/min乃至約400/minの範囲内で好適には約100/minの所定の速度で室温まで下げられる。

10

【0043】

HBD法200のステップ212および214は、それぞれ(開示された動作パラメータまたは条件などの)前述のHBD法100Aのステップ112Aおよび114Aと同一である。

【0044】

先の段落で述べたHBD法200を用いて合成されたp型ZnO薄膜、すなわちZnO:As薄膜を処理して金属(オーミック)接点を含ませることができ、それによってこのZnO:As薄膜を種々の回路および/またはデバイス応用に用いることができるようになる。このようなZnO:As薄膜構造50の処理のために、先ずZnO:As薄膜構造50をパターニングし、次いで希釈(約10%モル濃度)塩酸でエッチングして、図7に例示したような約0.8cm \times 0.8cmの辺寸法を有するメサ表面パターン52を形成する。このパターンエッチングプロセスの結果、周囲ストリップ部のZnO:As薄膜がZnO:As薄膜構造50から除去される(図7の参照数字53参照)。次いでメサ表面52がパターニングされて、金属接点54とZnO:As薄膜構造50のメサ表面52との接着用の接触部位が(例えばZnO:As膜の四隅に)形成される。このような金属接点54は好適には2層構造を有する。

20

30

【0045】

このようなZnO:As膜に接着された2層金属接点54は、金属元素群Be, Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rh, Pd, Ag, In, Te, Ta, W, Ir, PtおよびAuから選択される一つ以上の材料で構成される。ZnO:As薄膜上に適当なオーミック接触を得るための好適な金属接点材料は、金属元素群Be, Co, Ni, Rh, Pd, Te, Ir, PtおよびAuから選択される二つ以上の金属を含有する。ZnO:As膜上に適当なオーミック接触をもたらす、好適な一実施形態における2層金属接点54はNiおよびAuの組み合わせで構成されている。

【0046】

ZnO:As薄膜に接着して一体化した2層金属接点54の電気的特性を評価するために、In, TiまたはNiのいずれかを第1金属層として使用し、次いでAuの第2金属層を用いて、数種の2層金属接点をZnO:As膜上に形成した。これらの金属層は、蒸着やスパッタリングなどの任意の従来方法で堆積することができ、好適には熱または電子ビーム蒸着で堆積される。In, TiまたはNiの第1金属層の厚さは、約1nm乃至約1000nmの範囲で好適には約30nmであった。Au第2金属層の厚さは、約1nm乃至約1000nmの範囲で好適には約100nmであった。金属接点54の寸法は、約0.1 \times 0.1 μm^2 乃至約1000 \times 1000 μm^2 の範囲で好適には約300 \times 300 μm^2 であった。

40

【0047】

ZnO:As薄膜と金属との接触の有効性を判定するために、前述の2層金属の組合せ

50

の各々について電流 - 電圧 (I - V) 特性を評価した。この2層金属組合せのI - V特性を図8 A, 8 Bに示す。図8 Aに示すように、In / Auの2層金属組合せはZnO : As薄膜に対してショットキー的であり、またTi / Auの2層金属組合せはZnO : As薄膜に対してショットキー的である。キャリアの種類や濃度、および移動度などの電気的性質についての信頼性のあるデータは、このショットキーバリアがあるためにホール効果測定からは導出できなかった。一方、図8 Bに示すように、上記と同じZnO : As薄膜に接着されたNi / Au 2層金属組合せは線形のI - V特性を示した。これらの結果は、ZnO : As薄膜との適当なオーミック接触を得るためには、適正な金属および該金属の2層組合せを選択する必要があることを明確に示している。Ni / Au金属の2層金属接点とZnO : As薄膜との接触はオーミックである。

10

【0048】

また、窒素などの不活性ガス雰囲気、酸素、または酸素豊富な大気雰囲気で、約100乃至約1500の範囲で好適には約500乃至約600の範囲の高温で、約1秒乃至約1時間の範囲内で好適には約0.1分乃至約10分の範囲内のアニール時間のアニール処理によって接触抵抗が著しく減少することおよび接触付着力が著しく増加することが明確になった。例として、Ni / Au 2層金属接点のI - V特性を図8 Bに示す。この図は、Ni / Au 2層金属接点が窒素雰囲気中で500 または600 で10秒間アニール処理を施された場合の、電圧に対する電流供給特性の向上を示している。

【0049】

Ni / Au 2層金属接点が接着された、前述のHBD法200を用いて作製されたZnO : As膜の電気的性質をホール効果測定によって調べた。このホール測定結果を表1にまとめて示す。

20

【表1】

試料番号	Asドーピング量 (cm ⁻³)	抵抗率 (Ω · cm)	キャリア密度 (cm ⁻³)	移動度 (cm ² /V · sec)	キャリア種類
10	非ドーブ	0.09	約2×10 ¹⁸	34	n
11	1.7×10 ¹⁷	61	約6×10 ¹⁵	17	n
12	1×10 ¹⁸	12	約9×10 ¹⁶	6	p
13	3×10 ¹⁸	2	約4×10 ¹⁷	35	p
14	9×10 ¹⁸	13	約8×10 ¹⁶	6	p

30

ZnO : As薄膜の電気的挙動は、Asのドーパント濃度の増加に伴い真性n型から高導電性p型へと変化する。例えば、ドーピング量3×10¹⁸ cm⁻³の試料No. 13は、4×10¹⁷ cm⁻³の正孔濃度および35 cm²/V · secの移動度を有している。正孔はZnO : As膜中の多数キャリアであり、温度依存ホール効果測定から導出された熱活性化エネルギーは約129 meVである。表1は、正孔キャリア濃度はAsドーピング濃度の増加とともに増加するが、Asドーピング量がある一定のポイントを越えて増加すると減少することを示している。このような現象は、相関するドーパント誘起欠陥に関連したものである。ZnOデバイスに必要な適当なp型伝導の場合、Asドーピング濃度は好適には約1×10¹⁵乃至約1×10²¹ cm⁻³の範囲内で、好適には1×10¹⁶乃至5×10²⁰ cm⁻³である。

40

【0050】

ホール効果測定の結果から、Zn面ZnO基板に堆積されたZnO : As膜はn型の導電性を有し、O面ZnO基板に堆積されたZnO : As膜はp型の導電性を有することがわかる。この導電性種類の相違は、ZnO : As薄膜が成長後大気に曝されると、Zn面ZnO上に堆積されたZnO : As薄膜の表面が、n型導電性を示すように変性されることに起因している。前記n型導電性は、例えばZnO膜中への水や水素の浸入などによる、該表面への大気汚染の影響によって生じる。これに対し、O面ZnO上に堆積されたZnO : Asは、Zn面ZnO表面に堆積された場合のZnO : Asに比べて大気汚染に対してより安定かつ不活性である。

50

【0051】

したがって、ZnO:As表面を大気汚染から保護する層は、大気汚染による諸々のマイナス効果を全て最小にするように考慮されていなければならない。このような保護層の材料は、 Al_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 BeO 、 Si_3N_4 、 SO_2 、 TiO_2 、 NiO 、 Cr_2O_3 および ZnS であって、好適には Al_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 BeO および SiO_2 から選択される一つ以上の材料を含んだものである。

【0052】

10 KでのZnO:As薄膜の光学的性質をフォトルミネセンス(PL)分光法により測定した。非ドープ、軽ドープ、および重ドープのZnO:As薄膜試料は、それぞれ図9A、9Bおよび9Cに示すようなAsに関係したピークを示す。3.322および3.273 eVのピークはAsアクセプタ(F A)に帰属し、3.359 eVのピークはバンド端(A° , X)に帰属する。重ドープZnO:As試料のPLスペクトルに見られるように、ドナーアクセプタ対(DAP)のピークは3.219および3.172 eV近傍に位置する。軽ドープZnO:As薄膜の可変温度PL測定結果および反射率測定結果から推定されるように、3.322および3.273 eVに位置するピークに関連した2種類のAsアクセプタレベルの光学的結合エネルギーは、それぞれ約115 meVおよび164 meVである。温度依存ホール効果測定から導出された約129 meVの熱活性化エネルギーは、これら結合エネルギーの平均値の様相を呈している。測定の不確かさの範囲内において、これら二つの熱活性化エネルギーの値は互いに一致する。

【0053】

p型ZnO:As薄膜層は、発光ダイオード、レーザーダイオードなどの種々の半導体デバイス形成用として、SiCおよびZnO基板上で、好適にはSi-SiCおよびO-ZnO基板上、より好適にはO-ZnO基板上に合成される。このような、HBDシステム10を用いた前述のHBD法200の変形300によって作製された、上記のような発光半導体デバイス60の模式図を図10に例示する。この例の発光半導体デバイス60は、基板層62(本記載の実施形態の場合はn型ZnO基板)、n型ZnO系層64、ZnO系活性層66、およびp型ZnO系層68を含む複数の薄膜層として作製されて、オーミック接点54が基板層62の露出面(図10に示した主表面)およびp型ZnO系層68に接着されている。n型ZnO基板62中のキャリア密度は、約 1×10^{16} 乃至約 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内で好適には約 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。ここに述べたHBD法300の実施形態のターゲット30は多結晶ZnOからなる。

【0054】

ZnO膜合成を実行する前に、HBD法300の第1のステップ302で膜合成用n型ZnO基板62が準備される(図11, 11A参照)。前述と同様に、この準備ステップ302は、HBD法100Aに関して前述したサブステップと同様の浸漬サブステップ302-0であって、n型ZnO基板が、トリクロロエタノール、トリクロロエチレン、トリクロロメタン、トリクロロエタン、およびトリクロロ酢酸から選択される一つ以上の溶剤で好適にはトリクロロエタンに浸漬されて、基板表面が平滑にされると共に高品質の薄膜合成が促進されるようにする。n型ZnO基板の浸漬サブステップ302-0は、約室温乃至約200の範囲内で好適には約70の温度で、約1分乃至約60分の範囲内で好適には約10分間行われる。サブステップ302-0の終了前に基板層62を、約室温乃至約200の範囲内で好適には約70の温度で、約1分乃至約60分の範囲内で好適には約10分間、脱イオン純水に浸漬する。

【0055】

次にサブステップ302-1で、n型ZnO基板層62を、約室温乃至約200の範囲内で好適には約70の温度で約10分間、最初に高純度アセトン、次にメタノール、最後に脱イオン水で超音波洗浄する。この超音波洗浄後、ZnO基板層62を、数回であって好適には2回、約室温乃至約200の範囲内で好適には約70の温度で約10分間脱イオン純水に浸漬してアルコール残渣を除去して、ステップ302-1を完了する。この脱汚染手順後、サブステップ302-2でZnO基板層62を堆積室12内に搭載し

10

20

30

40

50

て準備ステップ302を終了する。

【0056】

堆積室12において、ステップ304で、搭載されたn型ZnO基板層62の堆積すなわち膜合成面が、所定の条件すなわち処理時間、高周波出力レベル、および温度ならびに圧力レベル等の条件下で、高周波反応性ガスソース16により生成された高周波酸素プラズマによって処理される。高周波酸素プラズマ流は、約30秒乃至約3時間の範囲内で好適には約30分の処理期間の間、搭載後基板層62の堆積面に指向される。堆積室12内の動作環境の所定の温度は、約200乃至約2000の範囲内で好適には約800に保持される。高周波反応性ガスソースは、約100W乃至約2000Wの範囲内で好適には約350Wの所定の電力レベルで動作する。堆積室12内の酸素プラズマ流の動圧は、約 1×10^{-6} 乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には 1×10^{-5} Torrに保持される。

10

【0057】

ステップ306で、n型ZnO基板層62の温度は、約200乃至約1500の範囲内で好適には約650の所定の膜合成温度で安定する。搭載後基板層62の温度変化は、約1/min乃至約100/minの範囲内で好適には約20/minの所定の速度で生じて所定の膜合成温度に達するようになっている。

【0058】

ステップ306で搭載後基板層62の温度が所定の膜合成温度で安定すると、ステップ307で、安定化した基板層62は、処理期間などの所定の条件および所定の動圧下で高周波酸素プラズマ流による追加処理を施される（搭載後基板層62はステップ306で達した所定の膜合成温度に保持されている）。酸素プラズマ流の所定の圧力は、約 1×10^{-6} Torr乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には約 1×10^{-5} Torrである。所定の処理期間は約1分乃至約2時間の範囲内で好適には約10分である。

20

【0059】

発光デバイス60を構成する薄膜層の合成プロセスはステップ308で実行される。図10に例示した発光デバイス60を作製するために、図11Bに示した複数のサブステップで、複数のZnOおよび/またはZnO系合金薄膜層（本記載の図10の実施形態の場合はバッファすなわちn型ZnO薄膜層64、ZnO系活性層66、およびp型ZnO薄膜層68）が処理後のn型ZnO基板層62上に堆積される。

30

【0060】

第1のサブステップ308Aで、p型ZnO:As薄膜層の合成前に、複数ステージ（図11C参照）でバッファZnO膜層64が処理後のZnO基板層62上に合成される。この非ドープZnO薄膜は、合成されたZnO薄膜中の酸素欠損の存在により、わずかな真性n型導電性を発現する。第1のステージ308A-1で、ZnO薄膜層が処理後の基板層62上に、所定の条件すなわち高周波酸素プラズマ出力および酸素圧等の条件下、および所定のレーザサブシステム22の動作パラメータの下で堆積される（基板層62は、耐酸素ヒータ26Hの動作によって、ステップ306で達した所定の膜合成温度に保持されている）。高周波酸素ガスソース16は、約100W乃至約2000Wの範囲内で好適には約350Wの所定の出力レベルで動作する。酸素圧は、堆積室12内で、約 1×10^{-6} 乃至 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には 1×10^{-5} Torrの所定の圧力レベルに保持される。レーザビームソース22Sは、約1Hz乃至約5kHzの範囲内で好適には約10Hzの所定のパルス繰返し数、および約10mJ至約1000mJの範囲内で好適には約100mJの所定のパルス出力で動作して、ターゲット30のパルスレーザアブレーションによるZn, Oプラズマ流を生成させる。レーザアブレーションの間、ターゲット30は、約0.5rpm乃至約10rpmの範囲内で好適には1rpmの速度で回転する。サブステップ308Aの堆積プロセスは、バッファZnO薄膜層64が約1nm乃至約1000nmの範囲内で好適には約100nmの所定の膜合成厚さに達するまで、上記諸条件の下で続けられる。バッファZnO薄膜層64が所定の膜合成厚さに達する時点を確認するために、測定装置28はステージ308A-1の膜合成工程の間モニタさ

40

50

れる。

【0061】

バッファZnO薄膜層64が所定の厚さに達すると、ステージ308A-2で、レーザーアブレーションはレーザーサブシステムの動作を停止することにより一時的に中断される。この後ステージ308A-3で、堆積されたバッファZnO膜層64は、所定の条件すなわち高めの所定の圧力で所定の処理期間、高周波酸素プラズマ流処理を施される。この所定の処理期間は約1秒乃至約2時間の範囲内で好適には約20分であり、また高周波酸素プラズマ流は、約 1×10^{-6} 乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には約 5×10^{-5} Torrの所定の動圧を有する。次いでステージ308A-4で、n型ZnO基板層62の温度を、p型ZnO:As層の膜合成のために所定の温度で安定化させる。基板層62の温度の変化速度は約1 /min乃至約100 /minの範囲内で好適には約10 /minであった。基板層62の所定の膜合成温度は約200乃至約1500の範囲内で好適には約550である。

10

【0062】

ステージ308A-4で所定の膜合成温度が得られると、ステージ308A-5で、バッファZnO薄膜層64は、約1秒乃至約60分の範囲内で好適には約10分の処理期間、再び高周波酸素プラズマ流処理を施されて(ステージ308A-5における動的酸素圧はステージ308A-3の場合と同一である)、バッファZnO膜層64の膜合成が完結する。この処理後、高周波反応性ガスソース16によって生成された酸素プラズマ流の動圧がp型ZnO薄膜合成のための所定の膜合成圧力に設定されて、サブステップ308Aが完了する。本記載の実施形態の場合、この所定の膜合成圧力は、約 1×10^{-6} Torr乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には約 1×10^{-5} Torrである。

20

【0063】

次に、サブステップ308Bで、ZnO系活性層66が、サブステップ308Aで合成されたバッファZnO薄膜層64上に複数ステージで膜合成される(図11D参照)。ステージ308B-1で、レーザーサブシステム22の動作により、ターゲット30にフォーカスされて該ターゲットをアブレーションする、パルスArFエキシマレーザービームが生成されて、バッファZnO薄膜層64上に堆積される、高エネルギーの指向性プラズマブルームZn, Oが生成される。レーザーサブシステム22は、HBD法100のステップ108に関連して前述した、所定の膜合成条件下すなわち所定のパルスエネルギーレベルおよびターゲット回転速度等で動作する。ステージ308B-1の場合、レーザーパルス数は、約1Hz乃至約5kHzの範囲内で好適には約20Hzである。

30

【0064】

ステージ308B-2で、一つ以上のドーパント材料ソースがp型ZnO:As層の成長のために作動される。ドーピングに用いられるAs分子ビームは、インジェクタ、クラッカ、またはクヌーセン型流出セルの一つ以上の組合せであり、ここで好適にはクヌーセン型流出セル18Aにより供給した。ステージ308B-1でレーザーアブレーションが再開された後、As用Kセル18Aの温度は、約1 /min乃至約100 /minの範囲内で好適には30 /minの所定の速度で、約50乃至約400の範囲内で好適には120乃至200の所定の膜合成温度まで徐々に高められる。As用Kセル18Aのシャッタは、As用Kセル18Aが所定の膜合成温度で安定化すると直ぐに開放される。As元素のドーピング濃度の変化は、As用Kセル18Aの所定の膜合成温度を前述の特定範囲内で変化させることにより行われ、これにより約 1×10^{16} cm⁻³乃至約 5×10^{20} cm⁻³の範囲内で好適には約 1×10^{20} cm⁻³のAsドーピング濃度レベルが得られる。図10でZnO系活性層66として特定される第2の層は重ドーパ型ZnO:As薄膜である。ステージ308Bのプロセスは、ZnO系薄膜層66が所定の厚さに達するまで続けられ、該所定の厚さは、本記載の実施形態の場合約1nm乃至約1000nmの範囲内で好適には20nmである。ZnO系活性層66が所定の厚さに達した時点であって、ステージ308B-2が終了しそれに伴いサブステップ308Bが終了する時点を確認するために、測定装置28はステージ308Bの間モニタされる。

40

50

【 0 0 6 5 】

ステップ 3 0 8 B での Z n O 系活性層 6 6 の膜合成が終わると直ぐに、サブステップ 3 0 8 C で p 型 Z n O 終端薄膜層 6 8 の膜合成が始まる。p 型 Z n O 膜層 6 8 は中間ドーパ型 Z n O : A s 薄膜としての特徴を有する。サブステップ 3 0 8 C における p 型 Z n O 薄膜層 6 8 の所定の膜合成条件は、p 型 Z n O 膜層 6 8 の A s ドーピング濃度レベルおよび所定の厚さ以外は、サブステップ 3 0 8 B で前述した条件と同一である。p 型 Z n O 膜層 6 8 の A s ドーピング濃度レベルは約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 乃至約 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内で好適には約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、一方、p 型 Z n O 薄膜層 6 8 の所定の厚さは約 $0.01 \mu\text{m}$ 乃至約 $100 \mu\text{m}$ の範囲内で好適には約 $1 \mu\text{m}$ 乃至約 $1.5 \mu\text{m}$ の範囲にある。

10

【 0 0 6 6 】

サブステップ 3 0 8 A , 3 0 8 B および 3 0 8 C で合成された三つの Z n O 膜の総厚が、約 $0.01 \mu\text{m}$ 乃至約 $100 \mu\text{m}$ の範囲内で好適には約 $1 \mu\text{m}$ の値を有すると、発光半導体デバイス 6 0 を構成する Z n O 薄膜の合成、すなわちステップ 3 0 8 は終了する。

【 0 0 6 7 】

ステップ 3 1 0 で、発光デバイス 6 0 を作製する薄膜合成プロセスは二つのサブステップ 3 1 0 A および 3 1 0 B により完了する (図 1 1 E 参照) 。ステップ 3 1 0 A でレーザサブシステム 2 2 の動作が停止される。ステップ 3 1 0 B で、Kセル 1 8 A の温度は、約 $1 / \text{min}$ 乃至約 $400 / \text{min}$ の範囲内で好適には約 $100 / \text{min}$ の所定の速度で室温まで下げられる。

20

【 0 0 6 8 】

ステップ 3 1 2 で、ステップ 3 0 8 で合成された Z n O 薄膜層が、所定の処理期間および高めの所定の動圧で高周波反応性ガスソース 1 6 により生成された高周波酸素プラズマ流による処理を受ける。この間基板 3 2 はステップ 3 0 8 A - 4 で確立された所定の膜合成温度に保持されている。本記載の実施形態の場合、高周波酸素プラズマ流の所定の動圧は約 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 乃至約 $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ の範囲内で好適には約 $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ であり、一方所定の処理期間は約 1 秒乃至約 1 0 時間の範囲内で好適には約 1 0 分である。

【 0 0 6 9 】

所定の処理期間が終了した後、すなわちステップ 3 1 2 が終了すると、ステップ 3 1 4 で n 型 Z n O 基板層 6 2 の温度は所定の速度で室温まで下げられる。この基板層 6 2 の所定の降温速度は約 $1 / \text{min}$ 乃至約 $100 / \text{min}$ の範囲内で好適には約 $10 / \text{min}$ である。基板層 6 2 の温度が室温で安定すると、高周波ガスソース 1 6 の動作を停止することにより高周波酸素プラズマ流は停止されてステップ 3 1 4 が完了する。

30

【 0 0 7 0 】

図 1 0 に例示した種類の発光半導体デバイス 6 0 の作製を完了するために、ステップ 3 1 6 で、オーミック接点 5 4 が Z n O 基板 6 2 および p 型 Z n O 系薄膜層 6 8 に接着される。p 型 Z n O 系薄膜層 6 8 をパターニングし、次いで希釈 (1 0 %) 塩酸でエッチングしてこの層の主表面に $500 \times 800 \mu\text{m}^2$ のメサ表面パターンを形成する。p 型 Z n O : A s 層 6 8 上のオーミック接点電極の場合、前記メサの主表面に接着された金属接点 5 4 は、約 $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ の面積の Ni および Au で構成された、前述の 2 層構造を有する。n 型 Z n O 基板 6 2 上のオーミック接点電極の場合、金属接点 5 4 は In および Au で構成される 2 層構造を有する。この接点は n 型 Z n O 基板 6 2 の底面全体に形成されたものである。

40

【 0 0 7 1 】

前述の H B D 法 3 0 0 および H B D システム 1 0 を用いて作製された発光半導体デバイス 6 0 は、図 1 2 に示すように p - n 接合としての整流特性を示す。半導体デバイス 6 0 について室温 (R T) での D C エレクトロルミネセンス (E L) スペクトルを測定した。図 1 3 B , 1 3 C に示すように、放出機構は注入電流の関数として、自然放出から誘導放出 (レージング) へと変化する。例えば $0.7 \text{ kA} / \text{cm}^2$ の低い注入電流密度の値にお

50

いては、図13Bに示すように、デバイスからの輻射は660nm付近のきわめてブロードな発光ピークが主になっている。このような発光は自発的なものであり、ZnO系活性層66中の深いエネルギーレベルに関連している。図13Aは半導体デバイス60の室温で測定したPLスペクトルである。PLスペクトル(図13A)とELスペクトル(図13B)とのピーク位置の違い(約77nm)はシュタルク効果および熱的效果に起因したものである。図13Cに示すように、注入電流密度が 1.1 kA/cm^2 まで増加すると、数本のシャープなピークが現れる。これらのピークに関連する輻射機構は誘導放出である。このPLスペクトルおよびELスペクトルのピーク位置間の約77nmのピークのずれを考慮し、さらに図9A~9Cに示したPLスペクトルのピーク位置に注目すると、472, 477および485nmのこれらピークは励起子に関連した発光ラインと関連付けるのが妥当である。

10

【0072】

本発明によるHBD法300およびシステム10を用いて作製されたZnO系ホモ接合レーザダイオード60は、電流注入に応じて室温で誘導放出を発生する。このようなホモ接合レーザでは輻射はZnO系活性層66に閉じ込められる。これは、本記載の発光半導体デバイス60の実施形態の複数のp型ZnO層すなわちZnO系活性層66とp型ZnO薄膜層68とのキャリア濃度の違いによって生じる屈折率の差異に起因するものである。

【0073】

ZnOのエネルギーバンドギャップの値を変調して紫外から可視にかけての波長域でZnO系半導体デバイスが使用可能なこと、さらに該半導体デバイスの輻射効率を向上可能なことが望ましい。バンドギャップの値を変化させる適当な方法の一つに、ZnOの合金化、つまり、II-VI二元化合物であるBeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, HgO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, CdS, CdSe, MgS, MgSeおよびMgTeから選択される一つ以上の他材料で、好適にはZnO構造と同じ結晶構造を有する、図14に示したBeO, CdSおよびCdSeから選択される一つ以上のII-VI二元化合物とZnOとの合金化がある。ZnOよりも広いバンドギャップを有する材料を得るために、ZnOは、BeO, MgO, CaO, SrOおよびBaOからなる材料群であって、好適にはBeOおよびMgOからなる材料群から選択される一つ以上の選択材料で、さらに好適にはBeOである選択材料と混合される。

20

30

【0074】

バーナードの法則を考慮して、ZnOは特定のバンドギャップ値を得る上での適正な比率でBeOと混合される、例えば $\text{Zn}_{0.95}\text{Be}_{0.05}\text{O}$ のエネルギーバンドギャップはZnOよりも0.36eV大きい。ZnOがBeOと合金化されると、ごく少量のMgの添加で、バンドギャップエネルギーの値を顕著に変化させることなく、ZnOとBeOとの格子定数の違いに起因して生じる結晶歪みおよびそれに伴う結晶欠陥の緩和を助長することができる。

【0075】

ZnOのバンドギャップより小さい値のエネルギーバンドギャップを有する材料を得るために、ZnOは、CdO, HgO, CdS, CdSe, ZnSおよびZnTeからなる群であって、好適にはCdO, CdSeおよびCdSからなる材料群から選択される一つ以上の材料と混合される。 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}_{1-y}\text{Se}_y$ または $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}_{1-y}\text{S}_y$ などの四元化合物を用いることにより、ZnOのバンドギャップを、それぞれ3.4乃至1.8eVまたは3.4乃至2.5eVの範囲で変化させることができる。

40

【0076】

高輻射効率を得るために、閉じ込め用クラッド層としてZnBeO三元化合物が、第1および第3の層すなわち図10に示したn型ZnO系層64およびp型ZnO系層68の代わりにZnO系半導体デバイスに使用される。また、可変波長での発光を得るために、ZnCdOSeまたはZnCdOSであって好適にはZnCdOSeの四元化合物が、図10に示したp型ZnO系活性層66の代わりに活性層として用いられる。このような発

50

光デバイスの出力エネルギーは、図10に示した第1および第3の層64, 68用のZnO系層を用いる代わりに、四つのダブルヘテロ接合構造を、異なるエネルギーバンドギャップをもつ少なくとも二種のZnO系合金層からなるクラッド/閉じ込め層として用いることによって高めることができる。図10に示した単一のZnO系厚膜活性層66ではなく、多重量子井戸構造を活性層として用いることによってもデバイスの出力エネルギー効率を高めることができる。これらの高効率デバイスは、ZnO, ZnBeOおよびZnCdOSeまたはZnCdOSを用いて作製される。

【0077】

ZnO系II-VI化合物の別の応用として光検出への応用がある。図15に示すような、p-n接合型光検出器デバイス80のプロトタイプが本発明によるHBD法400およびHBDシステム10を用いて合成される。p-n接合型光検出器デバイス80は、基板層82(本記載の実施形態の場合はn型ZnO基板)、非ドーブZnO膜84、およびp型ZnO系薄膜層86で構成される。p-n接合型光検出器デバイス80は、n型SiCまたはn型ZnO基板、好適にはn型Si-SiCおよびn型O-ZnO基板、さらに好適には薄膜が堆積されるn型O-ZnO層を有する基板上に堆積された、きわめて軽ドーブのZnO:As薄膜層を備えたp-n接合として合成される。n型ZnO基板中のキャリア密度は約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 乃至約 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内で好適には約 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。ここで述べたHBD法400の実施形態におけるターゲット30は多結晶ZnOからなるものである。

【0078】

ZnO薄膜層の合成前に、図16, 16Aに示したステップ402で、膜合成のためにZnO基板82が準備される。前述と同様に、この準備ステップ402は、前述のサブステップ102A-0と同一の浸漬サブステップ402-0を含み、このサブステップにおいて、ZnO基板82は、トリクロロエタノール、トリクロロエチレン、トリクロロメタン、トリクロロエタン、およびトリクロロ酢酸であって好適にはトリクロロエタンの、一つ以上の溶剤を含有する溶液に浸漬されて、基板82表面が平滑化されると共に高品質の膜成長が促進される。ZnO基板82の浸漬サブステップ402-0は、約室温乃至約200の範囲内で好適には約70の温度で、約1分乃至約60分の範囲内で好適には10分間行われる。溶剤洗浄後、基板82は、約室温乃至約200の範囲内で好適には約70の温度で、約1分乃至約60分の範囲内で好適には10分間、脱イオン純水に浸漬される。

【0079】

この後サブステップ402-1で、基板82は、約室温乃至約200の範囲内で好適には約70の温度で約10分間、最初に高純度アセトン、次にメタノール、最後に脱イオン水で超音波洗浄される。この超音波洗浄後、ZnO基板82は、数回であって好適には2回、約室温乃至約200の範囲内で好適には約70の温度で、約10分間、脱イオン純水に浸漬されてアルコール残渣が除去され、サブステップ402-1が完了する。

【0080】

これらの脱汚染手順後、サブステップ402-2で、ZnO基板82が堆積室12内に搭載され、準備ステップ402が完了する。

【0081】

堆積室12において、ステップ404で、搭載後基板82の堆積面は、所定の条件下すなわち処理期間、高周波出力レベル、および温度および圧力レベル等の条件下で高周波反応性ガスソース16によって生成された高周波酸素プラズマソースによって処理される。高周波酸素プラズマ流は、約30秒乃至約3時間の範囲内で好適には約30分の処理期間、搭載後基板82の堆積面に指向される。堆積室12内の動作環境の所定の温度は、約200乃至約2000の範囲内で好適には約800である。高周波反応性ガスソース16は、約100W乃至約2000Wの範囲内で好適には350Wの所定の出力レベルで動作する。堆積室12内の高周波酸素プラズマ流の動圧は、約 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 乃至約 $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ の範囲内で好適には $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ に保持される。

【 0 0 8 2 】

ステップ 4 0 6 で、基板 8 2 の温度を約 2 0 0 乃至約 1 5 0 0 の範囲内で好適には約 6 5 0 の所定の膜合成温度で安定化させる。搭載後基板 8 2 の温度変化は約 1 / m i n 乃至約 1 0 0 / m i n の範囲内で好適には約 2 0 / m i n の所定の速度で生じて、所定の膜合成温度に達するようになっている。

【 0 0 8 3 】

ステップ 4 0 6 で搭載後基板 8 2 の温度が所定の膜合成温度で安定すると、ステップ 4 0 7 で、その安定化した基板 8 2 は、所定の条件下すなわち処理期間および所定の圧力下で高周波酸素プラズマ流による追加処理を施される。高周波酸素プラズマ流の所定の圧力は約 1×10^{-6} Torr 乃至約 1×10^{-2} Torr の範囲内で好適には約 2×10^{-5} Torr である。所定の処理期間は約 1 秒乃至約 2 時間の範囲内で好適には約 1 0 分である。

10

【 0 0 8 4 】

ステップ 4 0 8 で p - n 接合型光検出器デバイス 8 0 を構成する薄膜を合成するプロセスが実行される。図 1 5 に示した p - n 接合型光検出器デバイス 8 0 を作製するために、二種類の ZnO 薄膜層（本記載の図 1 5 の実施形態の場合は非ドープ ZnO 薄膜層 8 4 および p 型 ZnO 系薄膜層 8 6 ）が図 1 6 B に示した二つのサブステップで処理後基板 8 2 上に堆積される。

【 0 0 8 5 】

第 1 のサブステップ 4 0 8 A で、数ステージ（図 1 1 C 参照）での p 型 ZnO : As 薄膜層 8 6 の合成前に、非ドープ ZnO 薄膜層 8 4 が処理後基板 8 2 上に合成（堆積）される。ステージ 4 0 8 A - 1 で、非ドープ ZnO 薄膜層が、所定の膜合成条件下すなわち所定の高周波酸素プラズマ出力および酸素圧およびレーザサブシステム 2 2 の動作条件下で、処理後基板 3 2 上に堆積される（処理後基板 3 2 は、ステップ 4 0 6 で得られた所定の膜合成温度すなわち安定化温度に保持される）。高周波酸素プラズマ流の動圧は、ステップ 4 0 7 で得られた圧力レベルに保持される。高周波酸素ガスソース 1 6 は、約 1 0 0 W 乃至約 2 0 0 0 W で好適には約 3 5 0 W の所定の出力レベルで動作する（ステップ 4 0 4 参照）。レーザビームソース 2 2 S は、約 1 H z 乃至約 5 k H z の範囲内で好適には約 1 0 H z のパルス繰り返し数および約 1 0 m J 乃至約 1 0 0 0 m J の範囲内で好適には約 1 0 0 m J のパルス出力で動作して、ターゲット 3 0 をパルスレーザアブレーションすることにより Zn , O プラズマ流を生成する。レーザアブレーションの間、ターゲット 3 0 は、約 0 . 5 r p m 乃至約 1 0 r p m の範囲内で好適には 1 r p m の速度で回転する。サブステップ 4 0 8 A の堆積ステージ 4 0 8 A - 1 は、非ドープ ZnO 膜層 8 4 が約 1 n m 乃至約 1 0 0 0 n m の範囲内で好適には 2 0 n m の所定の厚さに達するまでこれら諸条件下で続けられる。非ドープ ZnO 薄膜層 8 4 が所定の膜合成厚さに達する時点を判定するために、測定装置 2 8 は堆積ステージ 4 0 8 A - 1 の間モニタされる。

20

30

【 0 0 8 6 】

非ドープ ZnO 薄膜層 8 4 が所定の膜合成厚さに達すると、ステージ 4 0 8 A - 2 でレーザサブシステム 2 2 の動作を停止することによりレーザアブレーションは一時的に中断される。次いでステージ 4 0 8 A - 3 で、堆積された非ドープ ZnO 薄膜層 8 4 は、所定の条件すなわち高めの所定の圧力で所定の処理期間、高周波酸素プラズマ流による処理を受ける。所定の処理期間は約 1 秒乃至約 2 時間の範囲内で好適には約 2 0 分であり、高周波酸素プラズマ流は、約 1×10^{-6} Torr 乃至約 1×10^{-2} Torr の範囲内で好適には約 5×10^{-5} Torr の所定の動圧を有する。

40

【 0 0 8 7 】

所定の処理期間が終了すると、次いでステージ 4 0 8 A - 4 で、p 型 ZnO : As 薄膜合成のために基板 8 2 の温度を所定の温度で安定させる。ステージ 4 0 8 A - 4 における基板 8 2 の温度の変化速度は、約 1 / m i n 乃至約 1 0 0 / m i n の範囲内で、好適には約 1 0 / m i n であった。ステージ 4 0 8 A - 4 における基板 8 2 の所定の膜合成温度は、約 2 0 0 乃至約 1 5 0 0 の範囲内で好適には約 5 5 0 であった。

50

【0088】

ステージ408A-4で基板82が所定の膜合成温度で安定化されると、ステージ408A-5で、非ドーパZnO薄膜層は約1秒乃至約60分の範囲内で好適には約10分の処理期間、再び酸素プラズマ流による処理を受け(ステージ408A-5における動圧はステージ408A-3の場合と同一である)、p-n接合型光検出器デバイス80の非ドーパZnO薄膜層84の合成が完了する。

【0089】

次に、サブステップ408Bで、ステップ408Aで合成された非ドーパZnO薄膜層84上に、p型ZnO:As薄膜層86が数ステージ(図16D参照)で合成される。本記載の実施形態の場合、ステップ408Bにおける高周波酸素プラズマ流の所定の動圧は、約 1×10^{-6} Torr乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には約 1×10^{-5} Torrに保持される。ステージ408B-1で、レーザサブシステム22の動作によって、ターゲット30にフォーカスされて、それによりターゲットがアブレーションされる、パルスArFエキシマレーザビームが発生して、非ドーパZnO:薄膜層84に堆積されるZn, Oの高エネルギーの指向性プラズマブルームが生成される。レーザサブシステム22は、前述のHBD法100のステップ108に関連して前述した、所定の膜合成条件すなわち所定のパルスエネルギーレベルおよびターゲット回転速度で動作する。ステージ408B-1の場合、レーザパルス数は約1Hz乃至約5kHzの範囲内で好適には20Hzである。

【0090】

ステージ408B-2で、p型ZnO:As薄膜層の合成のために、一つ以上のドーパント材料ソースすなわちサブシステム18および/または20が作動され、ドーピングに用いられるAs分子ビームは、インジェクタ、クラッカ、またはクヌーセン型流出セルから選択されて、ここで好適にはクヌーセン型流出セル18Aである一つ以上の選択ソースにより供給される。As用Kセル18Aの温度は、約1/min乃至約100/minの範囲内で好適には約30/minの速度で所定の膜合成温度まで徐々に高められる。As用Kセル18Aのシャッタは、As用Kセル18Aが、50乃至400の範囲内で好適には約120乃至約200の範囲内の所定の膜合成温度で安定化されると直ぐに開放される。As元素のドーピング濃度の変化は、As用Kセル18Aの所定の膜合成温度を前述の特定範囲で変えることによって行われ、該特定範囲は、約 1×10^{15} cm⁻³乃至約 1×10^{18} cm⁻³で好適には約 1×10^{16} cm⁻³のAsドーピング濃度をもたらすものである。ステージ408B-2の膜合成条件は、軽ドーパのp型ZnO:As薄膜層86が、約0.01μm乃至約100μmの範囲内で好適には約1μmの所定の厚さに到達するまで続けられ、その時点でステージ408B-2(およびサブステップ408B)は終了する。

【0091】

ステップ410で、p-n接合型光検出器デバイス80用のZnO薄膜層の合成プロセスは終了する(図16E参照)。ステップ410Aで、レーザサブシステム22の作動が停止される。ステップ410Bで、As用Kセル18Aの温度は、約1/min乃至約400/minの範囲内で好適には約100/minの所定の速度で室温まで下げられる。

【0092】

As用Kセル18Aが所定の温度で安定化されると、ステップ408Bで合成されたZnO薄膜層84, 86は、所定の処理期間かつ高めの所定の動圧下で、(基板32の温度をステージ408A-4の所定の膜合成温度から変化させることなく)ステップ412で高周波反応性ガスソース16により生成された高周波酸素プラズマ流による処理を受ける。本記載の実施形態の場合、高周波酸素プラズマ流の所定の動圧は約 1×10^{-6} Torr乃至約 1×10^{-2} Torrの範囲内で好適には 5×10^{-5} Torrである。一方、所定の処理期間は約1秒乃至約10時間の範囲内で好適には約10分である。

【0093】

ステップ412で所定の処理期間が終了すると、ステップ414で基板82の温度は所定の速度で室温まで下げられる。この所定の速度は約1 /min乃至約100 /minの範囲内で好適には約10 /minである。基板82の温度が室温で安定すると、高周波酸素プラズマ流は高周波反応性ガスソース16の作動を停止することにより停止されて、ステップ414が完了する。

【0094】

図15に例示した種類のp-n接合型光検出器デバイス80の作製を完了するために、ステップ416で、オーミック接点がn型ZnO基板82およびp型ZnO系薄膜層86に接着される。p型ZnO:As薄膜層86がパターンニングされ、次いで希釈(10%)塩酸でエッチングされて、該層の主表面に $500 \times 800 \mu\text{m}^2$ のメサ表面パターンが形成される。p型ZnO:As薄膜層86上のオーミック接点電極の場合、メサの主表面に接着された金属接点54は、NiおよびAuで構成される前述の2層構造を有し、面積は約 $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ である。n型ZnO基板82上のオーミック接点の場合、金属接点54は、n型ZnO基板82の底面全体に形成された、InおよびAuで構成される2層構造を有する。

10

【0095】

紫外(350nm)から赤外(1.1 μm)にかけての輻射を放出するハロゲンランプを外部フォトンソースとして用いて、前述のHBD法400およびHBDシステム10によって作製した、図15に示したp-n接合型光検出器デバイス80の検出機能を判定した。このp-n接合型光検出器デバイス80は、図17に示すように上記ハロゲンランプからの発光にตอบสนองしてきわめて強い光電流信号を示すものであった。このp-n接合型光検出器デバイス80について、その波長応答性を判定するためにPL分光法によって室温での特性評価を行った。図18に示すように、このPLスペクトルにおいては390付近のスペクトル領域にのみ主ピークが見られた。このPL結果は、前述のZnO系p-n接合型光検出器デバイス80は、390nm近傍以下の波長の光検出に有効であることを示している。

20

【0096】

ZnO系II-VI化合物のエネルギーバンドギャップを、最低はCdSeを用いた1.8eV、およびZnOの3.4eV、および最高はBeOを用いた10.6eVに変調することが理論的に可能なため、前述のHBD法400を用いて、約689nmから約117nmにかけての広い波長範囲をカバーする、合金化合物を用いた光検出器を作製することができる。

30

前述の、本発明によるHBDシステム10を用いた、本発明のHBD法300, 400を用いて、LED、LD、光検出器、ガスセンサ、およびHBTやFETなどのバイポーラ/ユニポーラ半導体デバイスなどの各種の半導体デバイスを作製することができる。言うまでもなく、発光半導体デバイス60および光検出器デバイス80などの、特定の半導体デバイスに関して前述した上記方法300, 400の各説明は、本発明の範囲を限定するものではない。

【0097】

さらに言うまでもなく、膜「層」に関係した上記方法の説明も同じく限定を意図したものでない。本発明の方法を用いて、アイランドやウェルなどの多様な幾何学的形状/構造を有する、離散した不連続な膜を任意の膜合成面(または前もって合成された膜「層」)上に合成できること、および後続の薄膜をこのような幾何学的膜構造に隣接しておよび/またはその上に合成できることは当業者に明らかである。本説明において「層」という用語を用いているのは、単にその説明を簡単にするためだけのものである。

40

【0098】

前述の教示を踏まえることで本発明の種々の変更および変形が可能である。例えば、本発明は、添付した特許請求の範囲の範囲内で、ここで具体的に述べた以外の形で実施可能なことは明らかである。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 9 9 】

【図 1】本発明によるハイブリッドビーム堆積 (H B D) システムの一実施形態を示す図である。

【図 2】図 1 の H B D システムを用いて Z n O 薄膜を合成するための、本発明による H B D 法の一実施形態を示す図である。

【図 2 A】図 2 に示した H B D 法における薄膜合成用基板を準備するステップの二つのサブステップを示す図である。

【図 3】図 2 の H B D 法を用いて合成された Z n O 薄膜の (0 0 0 2) 面の X 線 / 2 曲線を示す図である。

【図 4】図 2 の H B D 法を用いて合成された Z n O 薄膜のフォトルミネセンス (P L) スペクトルを示す図である。

10

【図 5】図 1 の H B D システムを用いて Z n O 薄膜を合成するための、図 2 の H B D 法の別の実施形態を示す図である。

【図 5 A】図 5 に示した H B D 法における薄膜合成用基板を準備するステップの三つのサブステップを示す図である。

【図 6】図 1 の H B D システムを用いて p 型 Z n O 薄膜を合成するための、本発明による H B D 法の一実施形態を示す図である。

【図 6 A】p 型 Z n O 薄膜の合成を実行する、図 6 の H B D 法のサブステップを示す図である。

【図 6 B】p 型 Z n O 薄膜の合成を終了する、図 6 の H B D 法のサブステップを示す図である。

20

【図 7】図 6 の H B D 法を用いて合成された p 型 Z n O 膜に接着された金属接点を示す模式図である。

【図 8 A】図 6 の H B D 法を用いて合成された p 型 Z n O 膜に接着された T i - A u および I n - A u 二層金属接点の電流 - 電圧特性を示す図である。

【図 8 B】図 6 の H B D 法を用いて合成された p 型 Z n O 膜に接着された N i - A u 二層金属接点の、接着後アニール有り無しでの電流 - 電圧特性を示す図である。

【図 9 A】非ドープ Z n O 試料の 1 0 度ケルビン (1 0 K) での P L スペクトルを示す図である。

【図 9 B】軽ドープ Z n O 試料 (A s 量、 $1 0^{18} \text{ cm}^{-3}$ 台の低め) の 1 0 K での P L スペクトルを示す図である。

30

【図 9 C】重ドープ Z n O 試料 (A s 量、 $1 0^{20} \text{ cm}^{-3}$ 台の低め) の 1 0 K での P L スペクトルを示す図である。

【図 1 0】図 1 の H B D システムおよび本発明による H B D 法を用いて作製された発光半導体デバイスの模式図である。

【図 1 1】図 1 0 の発光半導体デバイス用として、図 1 の H B D システムを用いて Z n O 薄膜を合成する、本発明による H B D 法の一実施形態を示す図である。

【図 1 1 A】図 1 1 に示した H B D 法による薄膜合成用基板を準備するステップの三つのサブステップを示す図である。

【図 1 1 B】図 1 1 の H B D 法を用いて図 1 0 の発光半導体デバイスを作製するための薄膜合成サブステップを示す図である。

40

【図 1 1 C】図 1 1 B の膜合成サブステップの一つとしての、バッファ薄膜層を合成するプロセスステージを示す図である。

【図 1 1 D】図 1 1 B の膜合成サブステップの一つとしての、Z n O 系活性層を合成するプロセスステージを示す図である。

【図 1 1 E】図 1 1 の H B D 法の膜合成プロセスを終了するためのサブステップを示す図である。

【図 1 2】図 1 1 の H B D 法を用いて合成された Z n O 系発光半導体デバイスの I - V 特性を示す図である。

【図 1 3 A】図 1 2 の Z n O 系発光半導体デバイスの室温での P L スペクトルを示す図で

50

ある。

【図13B】図12のZnO系発光半導体デバイスの室温でのELスペクトルを示す図である。

【図13C】図12のZnO系発光半導体デバイスの室温でのELスペクトルを示す図である。

【図14】選択されたII-VI族化合物のエネルギーバンドギャップを格子定数に対して示した図である。

【図15】図1のHBDシステムおよび本発明によるHBD法を用いて作製された光検出用半導体デバイスの模式図である。

【図16】p-n接合型光検出用半導体デバイス用として、図1のHBDシステムを用いてZnO薄膜を合成するための、本発明によるHBD法の一実施形態を示す図である。

【図16A】図16に示したHBD法による薄膜合成用基板を準備するステップの三つのサブステップを示す図である。

【図16B】図16のHBD法を用いた、図15の光検出用半導体デバイス用の膜合成サブステップを示す図である。

【図16C】図16Bの膜合成サブステップの一つとしての、非ドープZnO薄膜層を合成するプロセスステージを示す図である。

【図16D】図16Bの膜合成サブステップの一つとしての、p型ZnO:As薄膜層を合成するプロセスステージを示す図である。

【図16E】図16のHBD法の膜合成プロセスを終了するためのサブステップを示す図である。

【図17】図16のHBD法を用いて作製されたZnO系光検出半導体デバイスの光応答曲線を示す図である。

【図18】図16のHBD法を用いて作製されたZnO系光検出半導体デバイスのPLスペクトルを示す図である。

【符号の説明】

【0100】

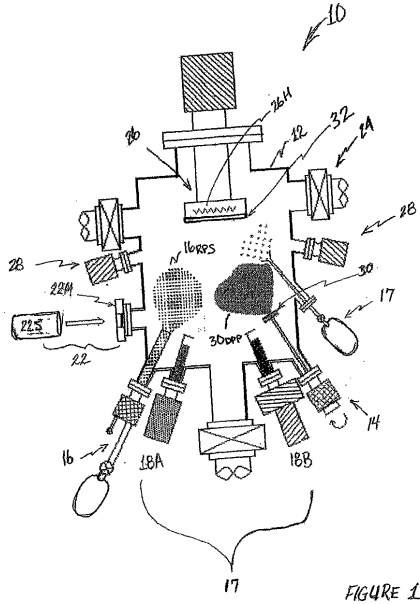
- 10 ハイブリッドビーム堆積システム
- 12 堆積室
- 14 ターゲットアセンブリ
- 16 高周波反応性ガスソース
- 17 原料サブシステム
- 18 固体ソースデバイス
- 22 金属酸化物プラズマ生成サブシステム
- 24 排気アセンブリ
- 26 基板アセンブリ
- 28 測定装置
- 30 ターゲット
- 32 基板

10

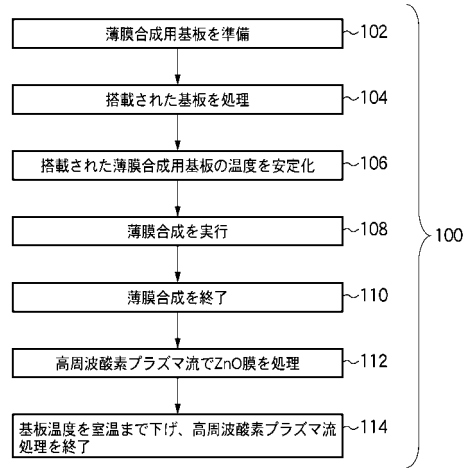
20

30

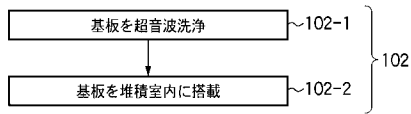
【図1】



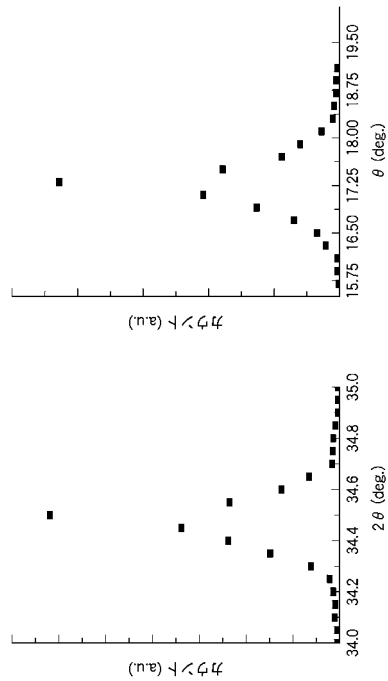
【図2】



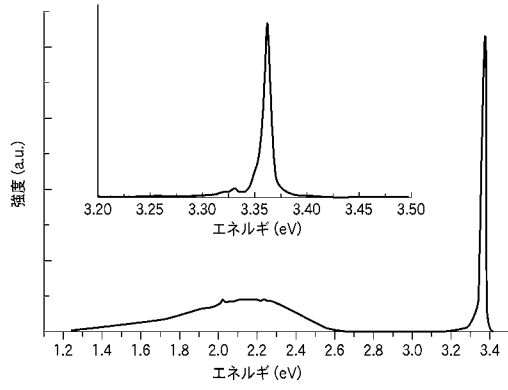
【図2A】



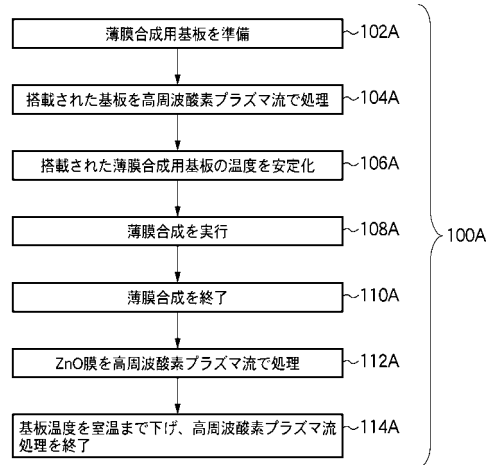
【図3】



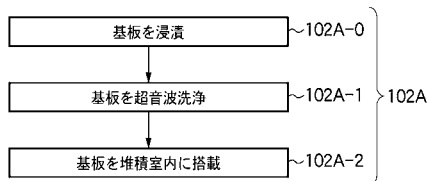
【 図 4 】



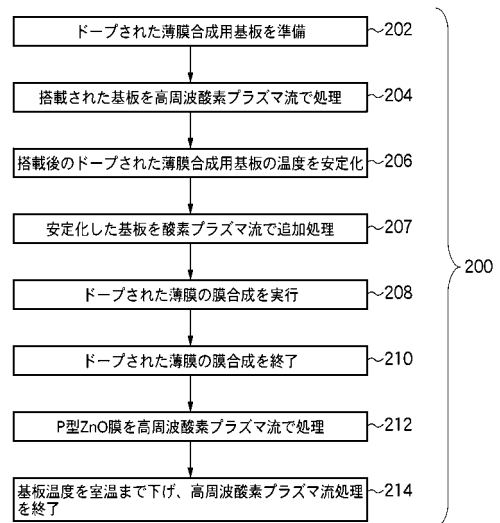
【 図 5 】



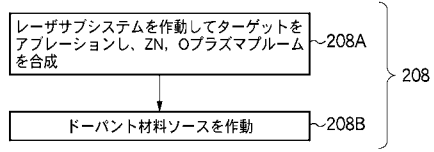
【 図 5 A 】



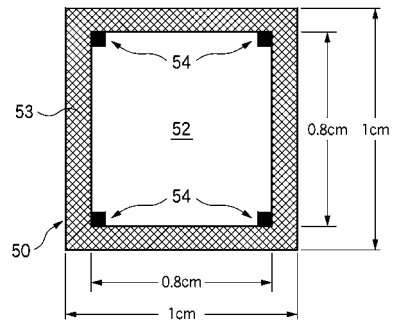
【 図 6 】



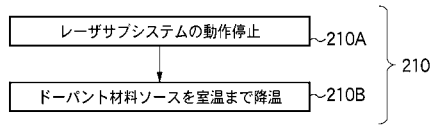
【図6A】



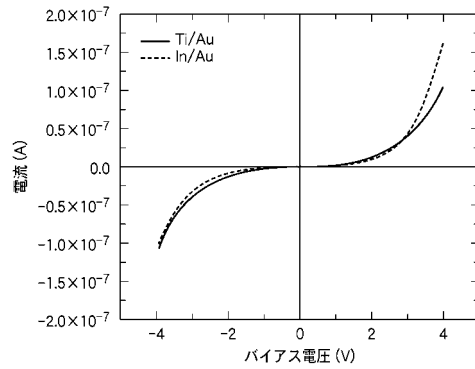
【図7】



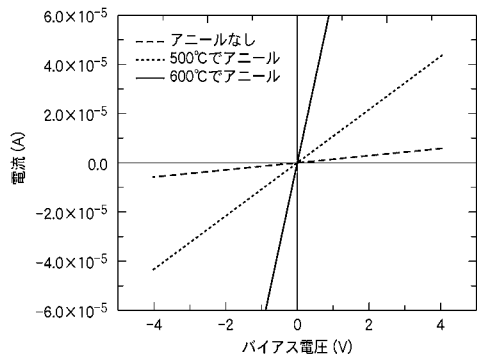
【図6B】



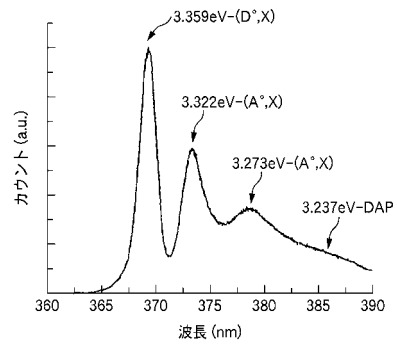
【図8A】



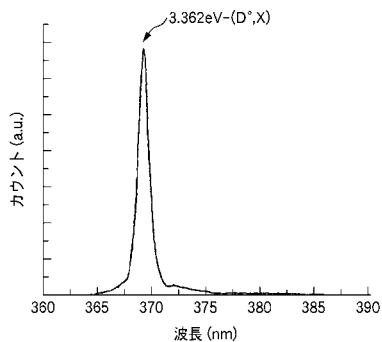
【図8B】



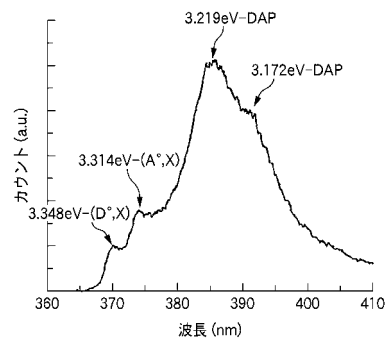
【図9B】



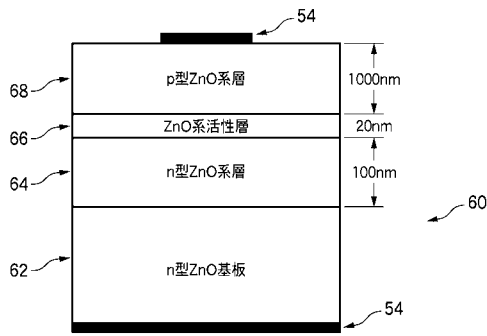
【図9A】



【図9C】



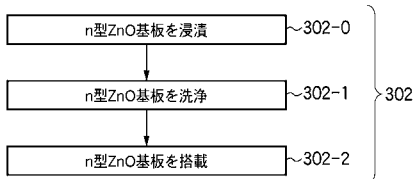
【図10】



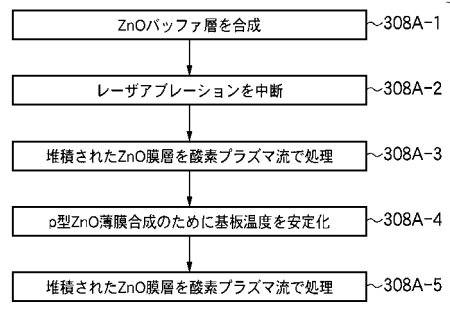
【図11】



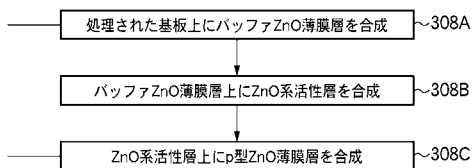
【図11A】



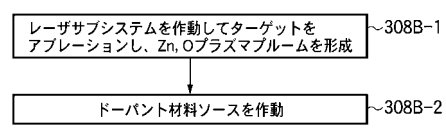
【図11C】



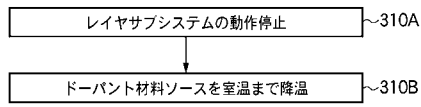
【図11B】



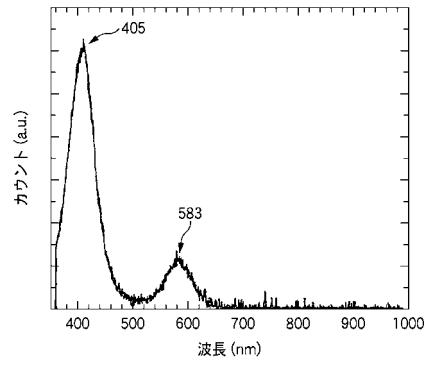
【図11D】



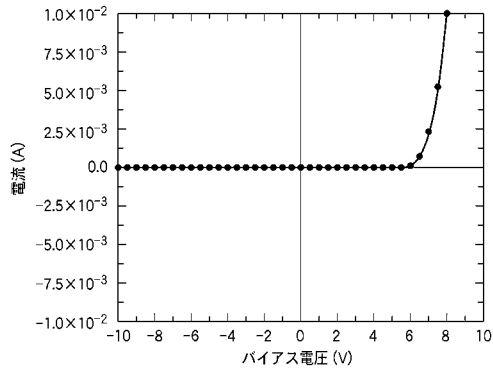
【図11E】



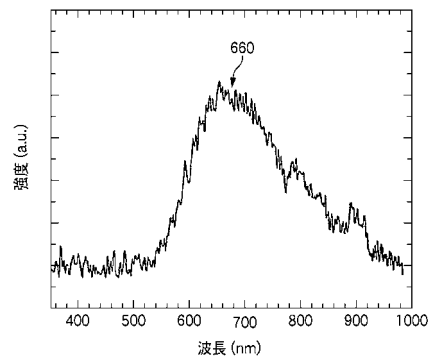
【図13A】



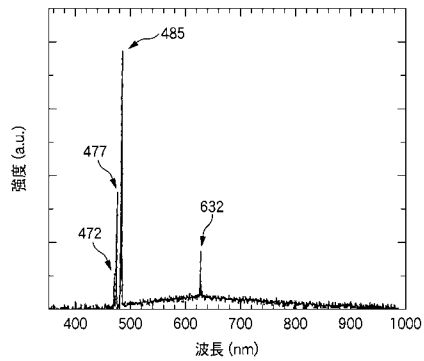
【図12】



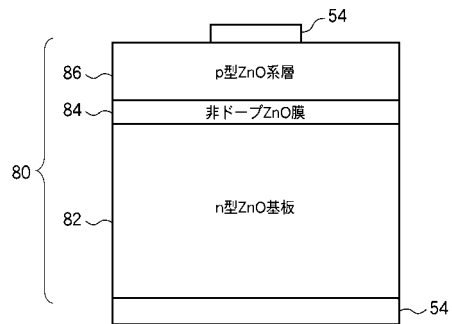
【図13B】



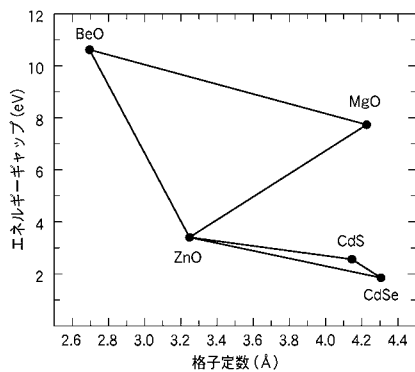
【図13C】



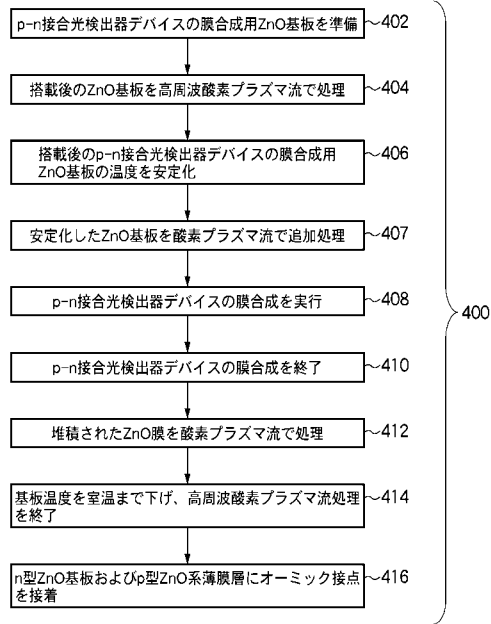
【図15】



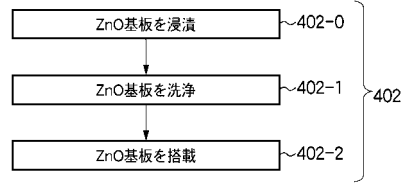
【図14】



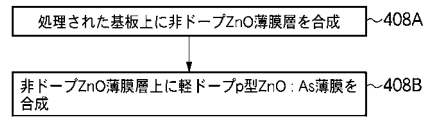
【図16】



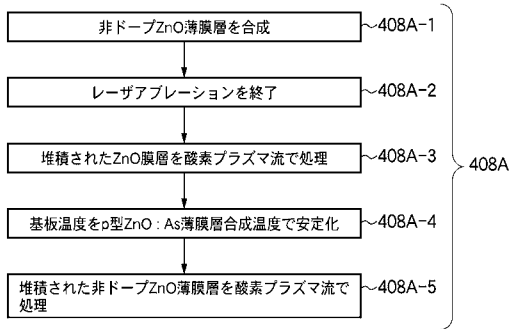
【図16A】



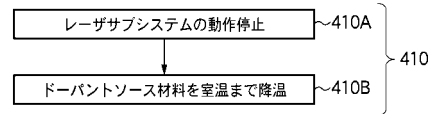
【図16B】



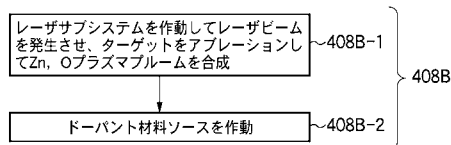
【図16C】



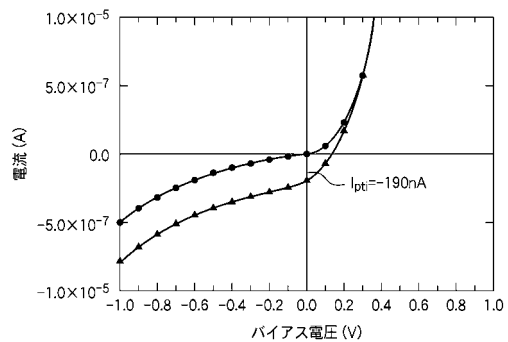
【図16E】



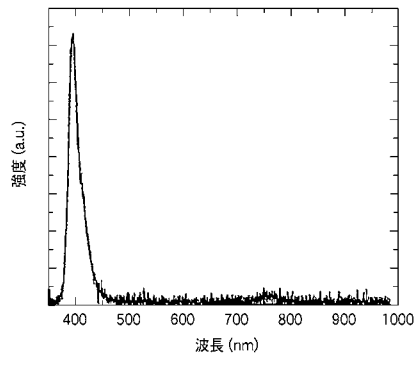
【図16D】



【図17】



【図 18】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 L 31/04 (2006.01) C 3 0 B 29/16
 H 0 1 L 31/04 E

(72)発明者 リュウ, ヤングリエル
 アメリカ合衆国, ミズーリ州 6 5 2 0 3, コロンビア, ノース ビレッジ サークル 5 0 4
 (72)発明者 リー, テ - セック
 アメリカ合衆国, イリノイ州 6 0 5 6 4, ネイパーヴィル, ウォーム スプリングス レーン
 2 4 7 6

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 国際公開第00/016411(WO, A1)
 特開2001-072498(JP, A)
 特開2001-068485(JP, A)
 特開2000-332296(JP, A)
 特開2002-170993(JP, A)
 特開平09-059087(JP, A)
 特開平05-311429(JP, A)
 国際公開第00/022202(WO, A1)
 T. Tsurumi et al, Electric Properties of Zinc Oxide Epitaxial Films Grown by Ion-Beam Sputtering with Oxygen-Radical irradiation, Jpn.J.Appl.Phys., 日本, 1999年 6月, Vol18,PT1,no6A, 3682-3688
 Y.R.Ryu et al, Synthesis of p-type ZnO films, Journal of Crystal Growth, NL, Elsevier, 2000年, 216, 330-334
 Jae-Min Myoung et al, Effects of thickness variation on properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, Jpn J Appl Phys, 日本, JSAP, 2002年 1月, Vol 41, 28-31
 Y.R.Ryu et al, Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions, Journal of Crystal Growth, NL, Elsevier Science, 2000年, 219, 419-422
 H.Kumano et al, Luminescence properties of ZnO films grown on GaAs substrate by molecular-beam epitaxy excited by electron-cyclotrpn resonance oxygen plasma, Journal of Crystal Growth, NL, Elsevier Science, 2000年, 214/215, 280-283

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205