

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-533549

(P2009-533549A)

(43) 公表日 平成21年9月17日(2009.9.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/58 (2006.01)	C 2 3 C 14/58 C	4 G O 7 7
C 3 O B 31/22 (2006.01)	C 3 O B 31/22	4 K O 2 9
C 3 O B 29/16 (2006.01)	C 3 O B 29/16	5 F O 4 1
C 2 3 C 14/48 (2006.01)	C 2 3 C 14/48 A	
H O 1 L 33/00 (2006.01)	H O 1 L 33/00 D	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2009-504143 (P2009-504143)	(71) 出願人	508301423
(86) (22) 出願日	平成19年4月5日 (2007.4.5)		インスティテュート オブ ジオロジカル
(85) 翻訳文提出日	平成20年12月8日 (2008.12.8)		アンド ニュークリア サイエンスズ
(86) 国際出願番号	PCT/NZ2007/000073		リミティド
(87) 国際公開番号	W02007/117158		ニュージーランド国, ウェリントン, ロウ
(87) 国際公開日	平成19年10月18日 (2007.10.18)		アー ハット 5 O 1 O, グレイスフィー
(31) 優先権主張番号	542917		ルド, グレイスフィールド ロード 3 O
(32) 優先日	平成18年4月7日 (2006.4.7)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	ニュージーランド (NZ)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛材料及びそれらの調製方法

(57) 【要約】

p 型酸化亜鉛 (Z n O) を調製する方法が記載される。p 型 Z n O は、n 型 Z n O 基材に低エネルギーのアクセプトイオンを注入し、そしてアニールすることによって調製される。別の実施態様では、n 型 Z n O 基材が低エネルギーのドナーイオンを注入することによって予備ドーピングされる。p 型 Z n O は種々の光電子素子において用途を有することができ、また、上記のようにして調製された p 型 Z n O 及びバルク n 型 Z n O 基材から形成された p - n 接合が記載される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

n 型 ZnO 基材を提供する工程、
該基材に低エネルギーのアクセプタイオンを注入することによって該基材をドーピングする工程、及び

大気圧未満のチャンバー中で、注入された基材をピーク温度まで電子ビームで加熱し、該ピーク温度を所定の時間保持し、そして基材温度を下げる工程を含む、p 型酸化亜鉛 (ZnO) を調製する方法。

【請求項 2】

前記 n 型 ZnO 基材がバルク ZnO である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記 n 型 ZnO 基材が第 2 の材料上の n 型 ZnO 層を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 2 の材料がシリコン、SiO₂ 及びガラスから選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記アクセプタイオンが窒素イオン、ヒ素イオン及びリンイオンから選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記アクセプタイオンが窒素イオンである、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記低エネルギーのアクセプタイオンを注入する工程が、低エネルギーのアクセプタイオンの質量分離集束ビームを用いる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

注入の間のイオンフルエンスが約 1×10^{15} イオン / cm² ~ 約 5×10^{16} イオン / cm² である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記アクセプタイオンが約 70 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記アクセプタイオンが約 5 keV ~ 約 70 keV のビームエネルギーで注入される、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 11】

前記アクセプタイオンが約 45 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記アクセプタイオンが約 40 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記アクセプタイオンが約 35 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 7 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 14】

前記アクセプタイオンが約 30 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 7 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記アクセプタイオンが約 25 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 7 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記基材中のアクセプタの得られる原子%が約 10 原子%未満である、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

50

【請求項 17】

前記基材中のアクセプタの原子%が約0.1原子%～約5.0原子%である、請求項16に記載の方法。

【請求項 18】

前記の加熱が約 10^{-6} mbar未満の残留ガス圧力で真空条件下において実施される、請求項1～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 19】

前記残留ガス圧力が1つ又は複数のオイルフリー真空ポンプ及び冷却トラップを用いて低減される、請求項18に記載の方法。

【請求項 20】

前記電子ビームが加熱工程において基材表面上をラスタ走査する、請求項1～19のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 21】

前記電子ビームが約1～約10 kHzの周波数で基材上をラスタ走査する、請求項20に記載の方法。

【請求項 22】

前記電子ビームのエネルギーが約20 keVである、請求項1～21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 23】

前記基材が約5 /秒～約10 /秒の温度勾配で加熱される、請求項1～22のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 24】

前記ピーク温度が約1,200 未満である、請求項1～23のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 25】

前記ピーク温度が約500 ～約1,000 である、請求項24に記載の方法。

【請求項 26】

前記基材が約5秒～約2時間にわたって前記ピーク温度に保持される、請求項1～25のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 27】

前記基材の温度が約5 /秒～約10 /秒の温度勾配で下げられる、請求項1～26のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 28】

前記基材に低エネルギーのアクセプタイオンを注入する工程の前に、追加の1つ又は複数の工程、即ち、

該基材にドナーイオンを注入することによって該基材を予備ドーピングする工程、及び任意選択で、

大気圧未満のチャンバー中で、注入された基材を熱アニールする工程をさらに含む、請求項1～27のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 29】

前記注入された基材が電子ビームで熱アニールされる、請求項28に記載の方法。

【請求項 30】

前記ドナーイオンが水素イオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン及びガリウムイオンから選択される、請求項28又は29に記載の方法。

【請求項 31】

前記ドナーイオンが水素イオンである、請求項30に記載の方法。

【請求項 32】

前記ドナーイオンが低エネルギーのドナーイオンの質量分離集束ビームを用いて注入される、請求項28～31のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 33】

10

20

30

40

50

前記ドナーイオンが約 50 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

前記ドナーイオンが約 5 keV ~ 約 50 keV のビームエネルギーで注入される、請求項 32 又は 33 に記載の方法。

【請求項 35】

前記ドナーイオンが約 45 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 32 ~ 34 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 36】

前記ドナーイオンが約 40 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 32 ~ 35 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 37】

前記ドナーイオンが約 35 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 32 ~ 36 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 38】

前記ドナーイオンが約 30 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 32 ~ 37 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 39】

前記ドナーイオンが約 25 keV 未満のビームエネルギーで注入される、請求項 32 ~ 38 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 40】

前記基材中のドナーの得られる原子%が約 10 原子% 未満である、請求項 32 ~ 39 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 41】

前記基材中のドナーの原子%が約 0.01 原子% ~ 約 5.0 原子% である、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

約 1 nm ~ 約 100 nm の深さの p 型 ZnO 層が前記 n 型 ZnO 基材上に形成される、請求項 1 ~ 41 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 43】

請求項 1 ~ 42 のいずれか 1 項に記載の方法に実質的に従って調製された p 型 ZnO。

30

【請求項 44】

p 型キャリア移動度が $1 \sim 500 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$ である、請求項 43 に記載の p 型 ZnO。

【請求項 45】

キャリア濃度が $1.0 \times 10^{13} \sim 5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である、請求項 43 に記載の p 型 ZnO。

【請求項 46】

抵抗率が $0.0001 \sim 10 \text{ } \cdot \text{cm}$ である、請求項 43 に記載の p 型 ZnO。

【請求項 47】

p 型材料が請求項 43 ~ 46 のいずれか 1 項に記載の p 型 ZnO である、p - n 接合又は n - p - n / p - n - p 接合を調製する方法。

40

【請求項 48】

請求項 47 に記載の方法に実質的に従って調製された p - n 接合又は n - p - n / p - n - p 接合。

【請求項 49】

請求項 43 ~ 46 のいずれか 1 項に記載の p 型 ZnO 又は請求項 48 に記載の p - n 接合若しくは n - p - n / p - n - p 接合を含む光電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は酸化亜鉛半導体材料に関する。より詳しくは、しかし限定されないが、本発明はp型酸化亜鉛の調製に関する。

【背景技術】

【0002】

p型導電性酸化亜鉛(ZnO)材料の開発は、次世代の短波長光電子素子のための新たな研究開発のイニシアチブとして認識されている。ほとんどの研究の主題である材料、例えば、窒化ガリウム(GaN)と比較した場合に、p型ZnOは、光電子素子の開発において優れていることを証明し得る非常に有望な電氣的及び光学的性質を有する。

【0003】

発光体としてのZnOの主な利点は、その高い励起子結合エネルギー(60 meV)であり、それは光学的に有効な励起挙動及びその広いバンドギャップを与える。これらの利点の両方が光電子用途において極めて重要である。ZnO層はn型導電性を示す。しかしながら、光電子用途のためのZnO技術の開発における主要な課題は、どのようなドーピングプロセスによってp型材料を得るかを確立するp型導電性の必要性、及びそれに続くp-n接合の製作である。p型ZnOを得ることは、ZnOの光電子用途を拡大するために重要であり、これまでのところそれは困難であることがわかっている。

【0004】

n型ZnOの成長は、Al、Ga及びInなどの浅いドナー不純物が容易にZnO格子中に組み込まれるので比較的簡単である。多くの製造技術、例えば、金属-有機化学気相成長(MOCVD)、分子線エピタキシー(MBE)、ゾルゲル堆積、DC及び/又はRFマグネトロンスパッタリング、反応蒸着、噴霧熱分解、並びにパルスレーザー堆積(Wenasaら(1994)、Dutta及びBasu(1993)並びにGuo、Tabata及びKawai(2001))がこのようなn型材料の成長においてうまく実施されている。

【0005】

最近の理論的研究では、ZnOマトリクス中の亜鉛空孔が可能性のある深いアクセプタとして機能することが示唆されている。第5族元素のリン、ヒ素及び窒素のうち、ZnO膜中の酸素を置換する窒素原子は、ZnO中の合理的に浅いアクセプタとして最も期待されている(Look(2001)、Minegishira(1997)及びYanら(2001))。

【0006】

また、共ドーピングドナーアクセプタ法がp型ZnO材料を製造するために提案されている(Yamamotoら(1999)並びにJoseph、Tabata及びKawai(1999))。ZnO材料中のアクセプタの性質及び基本的な成長パラメータに関するドーピング特性を研究するための電子常磁性共鳴(EPR)及び光ルミネセンス(PL)技術の使用が記載されている。窒素がZnOのための利用可能な最善のアクセプタであることが見出された(Kaschnerら(2002)及びGarcésら(2003))。

【0007】

ZnOのp型ドーピングは、化学気相成長、分子線エピタキシー、パルスレーザー堆積及び他の従来の技術によって膜成長の間に実現されている(Ryuら(2000)、Baginalら(1997)及びVaiithianathanら(2005))。しかしながら、現在まで、p型ZnO材料を調製するための再現性のある方法に対するニーズが残ったままである。

【0008】

種々の光電子材料、例えば、GaNのイオン注入によるドーピングが研究されている(Pearntonら(1995)及びZolperら(1996))。イオン注入によるZnOのドーピングも同様に研究されている。しかしながら、報告されている研究の両方ともp型ZnOの製造において成功していない。Thomas及びWalsh(1973)

10

20

30

40

50

は、LiをドーピングしたZnO結晶中へのP、V、N、O、Ar及びNeの200～350 keV注入を記載している。Miyakawa、Ueda及びHosono(2002)は、ZnO薄膜中への60 keV窒素注入を記載している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、p型ZnOを調製するための方法、及び上述の不利な点の幾つかを克服又は少なくとも改善するか及び/又は少なくとも公衆に有用な選択を提供する本方法の製品を提供することである。

【0010】

本発明の他の目的は、一例としてのみ与えられる以下の記載から明らかとなる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

第1の態様では、本発明は、

n型ZnO基材を提供する工程、

該基材に低エネルギーのアクセプタイオンを注入することによって該基材をドーピングする工程、及び

大気圧未満のチャンパー中で、注入された基材をピーク温度まで電子ビームで加熱し、該ピーク温度を所定の時間保持し、そして基材温度を下げる工程を含む、p型酸化亜鉛(ZnO)を調製する方法を提供する。

【0012】

好ましくは、アクセプタイオンは、窒素イオン、ヒ素イオン、及びリンイオンから選択される。より好ましくは、アクセプタイオンは窒素イオンである。

【0013】

好ましくは、本発明の方法は約1 nm～約100 nmの深さのp型ZnOをもたらす。

【0014】

好ましくは、低エネルギーのアクセプタイオンを注入する工程は、低エネルギーのアクセプタイオンの質量分離集束ビームを用いる。

【0015】

好ましくは、アクセプタイオンは約70 keV未満のビームエネルギーで注入される。幾つかの実施態様では、アクセプタイオンは約5 keV～約70 keVのビームエネルギーで注入される。あるいはまた、アクセプタイオンは約5 keV～約50 keVのビームエネルギーで注入することができる。他の好ましい実施態様では、アクセプタイオンは、約50 keV未満、約45 keV未満、約40 keV未満、約35 keV未満、約30 keV未満、又は約25 keV未満のビームエネルギーで注入される。

【0016】

好ましくは、注入の間のイオンフルエンスは、約 1×10^{15} イオン/cm²～約 5×10^{16} イオン/cm²である。

【0017】

1つの実施態様では、n型ZnO基材は単結晶ZnOなどのバルクZnOである。別の実施態様では、n型ZnO基材は第2の材料上のn型ZnO層である。好適な材料は当業者に公知である。好ましい材料としては、シリコン、SiO₂及びガラスを含むがそれらに限定されない半導体及び絶縁体が挙げられる。

【0018】

アクセプタイオンが窒素である実施態様では、アクセプタイオンは、好ましくは、約70 keV未満、より好ましくは約50 keV未満のビームエネルギーで注入される。アクセプタイオンが窒素である他の好ましい実施態様では、アクセプタイオンは、約45 keV未満、約40 keV未満、約35 keV未満、約30 keV未満、又は約25 keV未満のビームエネルギーで注入される。アクセプタイオンが窒素である幾つかの実施態様では、アクセプタイオンは約5 keVを超えるビームエネルギーで注入される。

10

20

30

40

50

【0019】

好ましくは、基材中のアクセプタの得られる原子%は約10原子%未満である。より好ましくは、基材中のアクセプタの原子%は約0.1原子%～約5.0原子%である。

【0020】

好ましくは、加熱は約 10^{-6} mbar未満の残留ガス圧力で真空条件下において実施される。好ましくは、残留ガス圧力は、1つ又は複数のオイルフリー真空ポンプ及び冷却トラップを用いて低減される。

【0021】

好ましくは、電子ビームは加熱工程において基材表面上をラスター走査する。電子ビームは、典型的には約1～約10 kHzの周波数で基材上をラスター走査する。ラスター走査の周波数は、基材表面の全面に均一な温度を提供するよう選択される。

10

【0022】

好ましくは、電子ビームのエネルギーは約20 keVである。

【0023】

好ましくは、基材は約5 /秒～約10 /秒の温度勾配で加熱される。

【0024】

好ましくは、ピーク温度は約1,200 未満である。より好ましくは、ピーク温度は約500 ～約1,000 である。

【0025】

好ましくは、基材は約5秒～約2時間にわたってピーク温度に保持される。

20

【0026】

好ましくは、基材の温度は約5 /秒～約10 /秒の温度勾配で下げられる。

【0027】

本発明の1つの好ましい実施態様では、本方法は、基材に低エネルギーのアクセプタイオンを注入する工程の前に、追加の1つ又は複数の工程、即ち、

基材にドナーイオンを注入することによって該基材を予備ドーピングする工程、及び任意選択で、

大気圧未満のチャンバー中で、注入された基材を熱アニールする工程をさらに含む。

【0028】

30

1つの実施態様では、注入された基材は電子ビームで熱アニールされる。この実施態様では、注入された基材は電子ビームでピーク温度まで加熱され、該ピーク温度で所定の時間保持され、次いで基材温度が下げられる。

【0029】

好ましくは、ドナーイオンは、水素イオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン及びガリウムイオンから選択される。より好ましくは、ドナーイオンは水素イオンである。

【0030】

好ましくは、ドナーイオンを注入する工程は、低エネルギーのドナーイオンの質量分離集束ビームを用いる。

【0031】

40

好ましくは、ドナーイオンは約70 keV未満のビームエネルギーで注入される。幾つかの実施態様では、ドナーイオンは、約5 keV～約70 keVのビームエネルギーで注入される。あるいはまた、ドナーイオンは約5 keV～約50 keVのビームエネルギーで注入することができる。他の好ましい実施態様では、ドナーイオンは、約45 keV未満、約40 keV未満、約35 keV未満、約30 keV未満、又は約25 keV未満のビームエネルギーで注入される。

【0032】

ドナーイオンが水素である実施態様では、ドナーイオンは、約50 keV未満のエネルギーで注入されることが好ましい。ドナーイオンが水素である他の好ましい実施態様では、ドナーイオンは、約45 keV未満、約40 keV未満、約35 keV未満、約30 k

50

e V 未満、又は約 25 keV 未満のビームエネルギーで注入される。ドナーイオンが水素である幾つかの実施態様では、ドナーイオンは約 5 keV を超えるビームエネルギーで注入される。

【0033】

好ましくは、基材中のドナーの得られる原子%は約 10 原子%未満である。より好ましくは、基材中のドナーの原子%は約 0.01 原子%～約 5.0 原子%である。

【0034】

さらなる態様では、本発明は、実質的に本発明の方法に従って調製された p 型 ZnO を提供する。

【0035】

別の態様では、本発明は、p 型材料が実質的に本発明の方法に従って調製された p 型 ZnO である p - n 接合又は n - p - n / p - n - p 接合を調製する方法を提供する。

【0036】

別の態様では、本発明は、実質的に本発明の方法に従って調製された p - n 接合又は n - p - n / p - n - p 接合を提供する。

【0037】

本発明はまた、本発明の p 型 ZnO 又は p - n 接合若しくは n - p - n / p - n - p 接合を含む素子を意図する。

【0038】

別の態様では、本発明は、実質的に本明細書に記載されるように、そして図面及び / 又は実施例のいずれか 1 つ以上を参照して p 型 ZnO を調製する方法を提供する。

【0039】

別の態様では、本発明は、実質的に本明細書に記載されるように、そして図面及び / 又は実施例のいずれか 1 つ以上を参照して p 型 ZnO を提供する。

【0040】

別の態様では、本発明は、実質的に本明細書に記載されるように、そして図面及び / 又は実施例のいずれか 1 つ以上を参照して p - n 接合又は n - p - n / p - n - p 接合を調製する方法を提供する。

【0041】

別の態様では、本発明は、実質的に本明細書に記載されるように、そして図面及び / 又は実施例のいずれか 1 つ以上を参照して p - n 接合又は n - p - n / p - n - p 接合を提供する。

【0042】

本発明の他の態様は、例としてのみ与えられ、そして図面を参照して与えられる以下の説明から明らかとなる。

【0043】

本明細書で用いられる「及び / 又は」という語は、「及び」、「又は」又はその両方を意味する。

【0044】

原語書類中で用いられる名詞に続く「(s)」は、名詞の複数形及び / 又は単数形を意味する。

【0045】

本明細書で用いられる「含む (comprising)」という語は、「から少なくとも部分的になる」ことを意味する。「含む」という語を包含する本明細書の各記載を解釈する場合、この語の前に記載されるもの以外の特徴が存在することも可能である。「含む (comprise)」や「含む (comprises)」などの関連する語も同様に解釈されるべきである。

【0046】

本明細書で用いられる「ドナーイオン」という語は、(電子を半導体に「供与する」ことにより)自由電子を発生させるために半導体に導入されるイオンを意味する。

【0047】

10

20

30

40

50

本明細書で用いられる「アクセプタイオン」という語は、(半導体から電子を「受け入れ」、同時に空孔を「放出する」ことにより)自由空孔を発生させるために半導体に導入されるイオンを意味する。

【0048】

本明細書で用いられる「低エネルギーのアクセプタイオン」及び「低エネルギーのドナーイオン」という語は、約1～約100keVのイオンビームエネルギーの範囲を意味する。

【0049】

本発明はまた、個々に又はまとめて本願の明細書に言及又は示される部分、要素及び特徴、並びにそれらの部分、要素又は特徴のうち任意の2つ以上の任意の又はすべての組み合わせに存するよう広く言うことが可能であり、本発明が関係する技術分野において公知の同等物を有する特定の整数が本明細書で言及される場合には、このような公知の同等物は、あたかも個々に記載されているように本明細書において組み込まれていると見なされる。

10

【0050】

次に、本発明は、例としてのみ説明され、そして図面を参照して説明される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

本発明の方法は、低エネルギーのイオンの注入によるドーピング、続いて電子ビームアニーリングを用いたp型ZnOの形成を伴う。本明細書で例示される方法を利用して、最大100nmの厚さのp型ZnO表面層をn型ZnO材料上に形成することができる。

20

【0052】

[N型ZnO基材]

本明細書で例示される方法は、バルクn型ZnO基材、及び第2のバルク材料(例えば、シリコン及びSiO₂)上のZnO膜に適用された。比較的低エネルギーのイオン注入は、好ましくは、n型ZnO基材の注入及び変更がナノメートルスケールで、好ましくは約100nm未満の深さまで起こるよう用いられる。

【0053】

本発明の方法はn型ZnO基材を利用する。これは、スパッタリング、MBE、MOCVD及び水熱成長を含むがそれらに限定されない従来技術による薄膜又はバルク結晶として製造することができる。好適な基材は公知であり、また商業的に入手可能である。n型ZnO基材が非ドーブであることができるか又はn型ZnO基材の少なくとも表面層が公知のドーピング技術によって変更できることは当業者であれば理解するであろう。

30

【0054】

[イオン注入]

イオン注入は、元素のイオンを別の固体に注入することができ、それによって固体の化学的性質及び/又は物理的性質を変更するプロセスである。イオン注入は、対象物の表面付近に化学的变化又は構造的変化を導入することが望まれる場合に特に有用である。イオンは、対象物中の化学的变化と構造的変化の量を導入する。というのも、これらのイオンは、対象物とは異なる元素であることができ、そして対象物の結晶構造にダメージを与えるか又はそれを破壊することさえできるからである。

40

【0055】

イオン注入装置は、典型的には、イオン源、イオンを高エネルギーに静電的に加速する加速器、ビーム誘導システム、及びイオンを注入すべき基材である対象物上にイオンを衝突させるターゲットチャンバーを含む。

【0056】

イオン注入のための典型的なイオンエネルギーは10～500keVである。本発明の方法では、イオンが約1nm～約100nmの深さまでしか基材に侵入せず、それゆえイオンエネルギーが比較的低い、即ち、約1keV～約100keVであることが好ましい。この範囲より低いイオンエネルギーは、対象物に対してほとんどダメージを与えないか

50

又は基材中にほとんど侵入せず、イオン注入よりはむしろイオンビーム堆積と呼ばれるものの部類に入る。

【0057】

当業者であれば、イオンがn型ZnO基材に侵入する深さと、そのイオンの性質及びエネルギーの両方との間に関係があることを理解するであろう。例えば、我々は、23keVの窒素イオンが約80nmの深さまでn型ZnOに侵入し、一方で、同じエネルギーの水素イオンは約300nmの深さまでn型ZnOに侵入することを見出した。

【0058】

アクセプタイオンが窒素である実施態様では、アクセプタイオンは、好ましくは約70keV未満、より好ましくは約50keV未満のビームエネルギーで注入される。アクセプタイオンが窒素である他の好ましい実施態様では、アクセプタイオンは、約45keV未満、約40keV未満、約35keV未満、約30keV未満、又は約25keV未満のビームエネルギーで注入される。アクセプタイオンが窒素である幾つかの実施態様では、アクセプタイオンは約5keVを超えるビームエネルギーで注入される。

10

【0059】

ドナーイオンが水素である実施態様では、ドナーイオンは、好ましくは約50keV未満のエネルギーで注入される。ドナーイオンが水素である他の好ましい実施態様では、ドナーイオンは、約45keV未満、約40keV未満、約35keV未満、約30keV未満、又は約25keV未満のビームエネルギーで注入される。ドナーイオンが水素である幾つかの実施態様では、ドナーイオンは約5keVを超えるビームエネルギーで注入される。

20

【0060】

イオンフルエンスは、注入の間に基材上に入射するイオン流束と時間との積である。本発明の好ましい実施態様では、イオンフルエンスは約 1.0×10^{15} イオン/cm²～約 5.0×10^{16} イオン/cm²である。

【0061】

[電子ビームアニーリング]

迅速な熱電子ビームアニーリング(EBA)は、アクセプタイオンの注入に続いて加熱/アニーリング工程において用いられる。EBAは非常に精密な技術であり、それによって対象物は高真空、即ち、約 1×10^{-6} mba r未満の残留ガス圧力下で制御されたやり方で加熱することができる。好ましい実施態様では、残留ガス圧力は約 1×10^{-7} mba r未満である。

30

【0062】

本発明の方法の好ましい実施態様では、EBA装置は、アニーリング工程全体を通して十分に不純物のない(例えば、炭化水素のない)環境を維持するために試料ホルダーの近くに配置された液体窒素トラップを含む。ZnO基材の対象物はイオン注入工程の際に侵入され、ダメージを受け、そして任意の不純物の影響を受けやすくなるため、EBAの際、十分に不純物のない環境を用いることが重要である。

【0063】

電子ビームアニーリング工程では、対象物は約500～約1,200のピーク温度に加熱され、ピーク温度で保持され、次いで室温に冷却される。好ましい実施態様では、ピーク温度は約500～約1,000である。

40

【0064】

本発明の範囲は、電子ビームアニーリングの前に、低エネルギーのイオンを注入することで基材をドーピングするための2つの特に好ましい方法を包含する。これらの方法は限定的なものではない。

【0065】

[1.単一イオン(アクセプタ)ドーピング]

この方法は、

ZnO基材を低エネルギーのアクセプタイオンでドーピングする工程、次いで

50

電子ビームアニーリング工程を伴う。

【0066】

より具体的には、この方法は、 n 型ZnO基材中への最大10原子%に対応する種々のフルエンス（一般的には約 1×10^{15} ～約 5×10^{16} イオン/ cm^2 ）による低エネルギーのアクセプタイオン注入を利用する。好適な低エネルギーのアクセプタイオンとしては、窒素イオン、リンイオン及びヒ素イオンが挙げられるがそれらに限定されない。イオン注入後、試料は高真空条件下で約500～約1,200のピーク温度に加熱され、この温度で数分間保持され、次いで冷却される。

【0067】

我々は、注入されそして電子ビームアニール処理されたすべてのZnO試料が、種々のキャリア濃度及び移動度を有する p 型特性を示すことを見出した。しかしながら、ZnO基材は、低エネルギーのアクセプタイオンを注入した後、アニーリング工程を行わない場合には n 型ZnOのままである。

【0068】

[2. 共イオン（ドナー及びアクセプタ）ドーピング]

この共ドーピング法は、

ZnO基材を低エネルギーのドナーイオンでドーピングする工程、次いで任意選択で、熱アニーリング工程

の初期プロセスを伴い、続いて単一イオン（アクセプタ）ドーピング法と同じ工程、即ち、

ZnO基材を低エネルギーのアクセプタイオンでドーピングする工程、次いで電子ビームアニーリング工程

を伴う。

【0069】

共イオン（ドナー及びアクセプタ）ドーピング法は、熱アニーリングの有無にかかわらず、低エネルギーのドナーイオン注入の予備工程を含む。好適な低エネルギーのドナーイオンとしては、水素イオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン及びガリウムイオンが挙げられるがそれらに限定されない。この方法は、まずZnO基材の n 型導電性を変更し、次いで対象物が単一イオン（アクセプタ）ドーピング法の場合と同様に低エネルギーのアクセプタイオンを注入され、そして約500～約1,200のピーク温度で電子ビームアニール処理されて数分間保持される。

【0070】

我々は、ドナーイオンを注入されそしてアニール処理されたすべてのZnO試料が n 型導電性の変化を示すことを見出した。これらの変化は、注入条件、例えば、ドナーイオンの選択等に応じた導電性の増加又は低下のいずれかであることができる。共イオン（ドナー及びアクセプタ）ドーピング法を用いて調製された p 型ZnOは、特定のキャリア濃度及び移動度を有する p 型特性を示す。共イオンドーピング法は、キャリア濃度に比べて観察される移動度の有意な増加をもたらす。

【0071】

本発明の方法を用いて、最大100nmの厚さの n 型ZnO基材層を p 型に変更することができる。本発明の方法は、高い p 型キャリア移動度を有する p 型ZnOを提供する。報告される p 型ZnOに見られるキャリア移動度は $0.5 \sim 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$ である。本発明の方法を用いて、 $1 \sim 500 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$ の移動度を有する p 型ZnOを調製することができる。

【0072】

本発明の方法は、非常に高いキャリア濃度を有する p 型ZnOを提供する。報告される p 型ZnO中に見られるキャリア濃度は $1.0 \times 10^{13} \sim 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。本発明の方法を利用して、 $1.0 \times 10^{13} \sim 5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度を有する p 型ZnOを調製することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

有利には、本発明の方法は、ドーパント濃度及びドーパント深さ、即ち、注入深さに対し、約 1 % の精度内への容易な制御を可能とする。

【 0 0 7 4 】

[電気的性質]

単一イオン（アクセプタ）ドーピング法、続いて E B A を用いて調製された p 型 Z n O は、中間のドナー注入後アニーリング工程なしで、E B A がアクセプタ注入後にのみ実施される共イオン（ドナー及びアクセプタ）ドーピング法を用いて調製された p 型 Z n O のほぼ 2 倍の p 型キャリア濃度を典型的に有する。対照的に、キャリア移動度は、単一イオン（アクセプタ）ドーピング法を用いて調製されたものに比べ、後者の方法を用いて調製された p 型 Z n O でより高い。理論に束縛されることを意図するものではないが、この観察される相違はイオンビームのダメージ効果に起因し得ると考えられる。2 つのアニーリング工程（ドナー注入後及びアクセプタ注入後）を有する共イオン（ドナー及びアクセプタ）ドーピング法を用いて調製された p 型 Z n O の特性は、単一イオン（アクセプタ）ドーピング法に続いて E B A を用いて調製された p 型 Z n O の特性に類似している。

【 0 0 7 5 】

[光学特性]

我々は、上述の両方の方法を用いて調製された p 型 Z n O に対する 3 6 5 ~ 4 0 0 n m の U V 近接バンド端発光ピークを観察した。スペクトルは、N₀アクセプタに関連するアクセプタ結合励起子の明確な指示である 3 7 4 n m (3 . 3 1 7 e V) にピークを含む。加えて、N₀アクセプタに関連するドナー・アクセプタ対 (D A P) 発光ピークは 3 8 2 n m (3 . 2 4 e V) で測定された。D A P ピークのピーク強度は、単一イオン（アクセプタ）ドーピング法を用いて調製された p 型 Z n O に関するものと比べ、共イオン（ドナー及びアクセプタ）ドーピング法を用いて調製された p 型 Z n O に関して比較的高い。これは、窒素アクセプタとともにドーピングされる水素ドナーが比較的高い発光を有することを意味する。

【 0 0 7 6 】

上述のとおり、我々は本発明の方法の 2 つの特に好ましい実施態様を開発した。本発明のこれらの限定的でない実施態様が以下に詳述される。

【 0 0 7 7 】

[1 . 単一イオン（アクセプタ）ドーピング]

本発明の方法の第 1 の限定的でない実施態様で用いられる工程は、

- 1) 対象物の調製工程
- 2) 対象物を高真空の注入チャンバーに入れる工程
- 3) 対象物に低エネルギーのアクセプタイオンを注入する工程
- 4) 注入された対象物を高真空の電子ビームアニーリング設備に移す工程
- 5) 対象物を電子ビームでアニールする工程

である。

【 0 0 7 8 】

種々の技術により成長した n 型酸化亜鉛の結晶及び薄膜は、工程 1 における対象物基材として用いることができる。対象物は、典型的には 0 . 4 x 0 . 4 c m 又は 1 x 1 c m のサイズにカットされ、そして n 型 Z n O の表面上に加圧空気を噴霧することにより機械的に洗浄される。

【 0 0 7 9 】

工程 2 では、対象物が室温に保持された注入対象物ホルダー上に取り付けられる。注入ホルダーは注入チャンバー中に挿入される。注入は、典型的には残留ガス圧力が約 $1 \cdot 10^{-7}$ m b a r である場合に開始される。

【 0 0 8 0 】

工程 3 では、低エネルギーのアクセプタイオンの質量分離集束イオンビームが均一な注入を可能にするよう対象物の表面上にラスタ走査される。必要なイオンフルエンスに達

10

20

30

40

50

すると、典型的には約 1.0×10^{15} イオン / cm^2 ~ 約 5.0×10^{16} イオン / cm^2 又は n 型 ZnO 基材の約 0.1 ~ 約 10 原子% に達すると、注入イオンビームを止める。

【0081】

注入後、対象物は、工程 4 において、注入チャンバーから電子ビームアニーリングチャンバーに移される。移送時間は重要でない。注入された試料は、環境的に制御された条件下、即ち、低湿度及び約 20 の典型的な室温での清浄な環境において、数日間にわたり保存することができる。

【0082】

工程 5 では、対象物は電子ビームでアニールされる。典型的には、残留ガス圧力が約 1×10^{-6} mbar まで低下した後、アニーリングが開始される。対象物は約 500 ~ 約 1,200 のピーク温度に加熱され、この温度で数分間保持され、次いで室温に冷却される。

【0083】

アニーリング後、対象物はアニーリングチャンバーから周囲雰囲気に取り出すことができる。

【0084】

当業者に公知の種々の技術を、得られた p 型 ZnO の電氣的及び光学的特徴付けのために用いることができる。例えば、電氣的性質はホール (Hall) プローブ技術を用いて測定することができる。

【0085】

典型的には、ホールプローブ技術は、アクセプタを注入しアニール処理した対象物の 4 つの角に配置された約 10 ~ 約 100 nm 厚さの抵抗接点を利用する。対象物はホールプローブシステムに取り付けられた回路基板上に組み込まれる。単一イオン (アクセプタ) ドーピング法、続いて EBA を用いて調製された p 型 ZnO は、 1.0×10^{13} ~ $5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の p 型キャリア濃度値、 $1 \sim 500 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$ の空孔移動度及び 0.0001 ~ 10 の抵抗率を示した。

【0086】

p 型 ZnO の光学的性質は、例えば、光ルミネセンス技術を用いて測定することができる。

【0087】

光ルミネセンス (PL) スペクトルは、多くの場合、半導体材料を特徴付けるために用いられる。このようなスペクトルは、バンドギャップにおける不純物のエネルギーレベルに関する情報を提供することができる。PL スペクトルは、通常、2 つの成分からなる。1 つは励起子関連発光のために UV 範囲内に位置し、もう一方は可視発光バンド内にある。

【0088】

半導体の光学的性質は、内因性欠陥と外因性欠陥の両方に関係する。クーロン相互作用による励起子効果を含む内因性光学遷移は、伝導帯中の電子と価電子帯中の空孔との間で起こる。PL は励起子構造を研究するための強力な技術である。

【0089】

典型的には、アクセプタを注入しアニール処理した対象物は、標準的な PL 装置上に組み込まれる。PL 測定は典型的に様々な温度で行われる。対象物は 500 ~ 850 nm の波長領域においてブロードピークを示し、300 ~ 450 nm の領域において励起子ピークが観察された。これらの励起子ピークは、低エネルギーのアクセプタイオン注入及び EBA アニーリングのアクセプタドーピングプロセスの結果として形成された p 型 ZnO に対応している。

【0090】

[2 . 共イオン (ドナー及びアクセプタ) ドーピング]

本発明の方法の第 2 の限定的でない実施態様で用いられる工程は、

1) 対象物の調製工程

10

20

30

40

50

- 2) 対象物を高真空の注入チャンバーに入れる工程
- 3) 対象物に低エネルギーのドナーイオンを注入する工程
- 4) 任意選択で、対象物を熱アニーリング設備に入れ、対象物を熱アニールする工程
- 5) 対象物を高真空の注入チャンバーに入れる工程
- 6) 対象物に低エネルギーのドナーイオンを注入する工程
- 7) 注入された対象物を高真空の電子ビームアニーリング設備に移す工程
- 8) 対象物を電子ビームでアニールする工程

である。

【0091】

種々の技術により成長したn型酸化亜鉛の結晶及び薄膜は、工程1における対象物基材として用いることができる。対象物は、典型的には $0.4 \times 0.4 \text{ cm}$ 又は $1 \times 1 \text{ cm}$ のサイズにカットされ、そしてn型ZnOの表面上に加圧空気を噴霧することにより機械的に洗浄される。

10

【0092】

工程2では、対象物が室温に保持された注入対象物ホルダー上に取り付けられる。注入ホルダーは注入チャンバー中に挿入される。注入は、典型的には残留ガス圧力が約 10^{-7} mbar である場合に開始される。

【0093】

工程3では、低エネルギーのドナーイオンの質量分離集束イオンビームが均一な注入を可能にするよう対象物の表面上にラスタ走査される。必要なイオンフルエンスに達すると、典型的にはn型ZnO基材の約 $0.01 \sim 10$ 原子%に対応するイオンフルエンスに達すると、注入イオンビームを止める。

20

【0094】

注入後、対象物は、任意選択で、工程4において、注入チャンバーからアニーリング設備に移される。移送時間は重要でない。注入された試料は、環境的に制御された条件下、即ち、低湿度及び約 20°C の典型的な室温での清浄な環境において、数日間にわたり保存することができる。

【0095】

次いで、対象物は、任意選択で、大気圧未満の圧力で熱アニールされる。これは、対象物を加熱し、対象物をしばらくの間ピーク温度に保持し、次いで冷却することを伴う。

30

【0096】

基材を加熱するのに好適な方法は当業者に公知である。これらの方法としては、電子ビーム、加熱炉、及び基材に熱エネルギーを供給する他の方法の使用が挙げられるがそれらに限定されない。

【0097】

有利には、電子ビームアニーリングは、温度勾配とピーク温度の両方に対する正確な制御を可能とする。しかしながら、本発明の方法は、電子ビームアニーリングの使用に限定されない。例えば、対象物を熱アニールするのに加熱炉を用いることができる。

【0098】

当業者は、過度の実験なしで、熱アニーリングプロセスのための適切な条件を選択することができるであろう。加熱速度、ピーク温度及び冷却速度を含む条件は、アニーリング方法、ZnO基材及びイオンフルエンスに応じて決まる。

40

【0099】

熱アニーリングプロセスは、典型的には室温で始まり、3つの段階において進行する。第1段階で、試料がピーク温度に加熱される。第2段階で、ピーク温度がしばらくの間保持される。アニーリングプロセスの第3段階で、基材を放置して室温まで冷却した後、アニーリング装置から取り出される。

【0100】

ピーク温度は、典型的には約 $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ である。この温度は、とりわけ、アニール方法に応じて決まる。例えば、電子ビームによるアニーリングは最大約 1200°C の

50

温度を提供できる場合がある一方で、加熱炉は約 1 0 0 0 を越える最大温度を保持することができない場合がある。

【 0 1 0 1 】

最大温度が保持される時間は、典型的には約 5 秒 ~ 約 2 時間であるが、より長い時間を用いることもできる。この時間も同様に、アニーリング方法に応じて決まる。アニーリング時間の延長は追加の利点を提供しない場合がある。

【 0 1 0 2 】

1 つの実施態様では、対象物は電子ビームでアニールすることができる。この実施態様では、典型的には、残留ガス圧力が約 1×10^{-6} m b a r まで低下した後、アニーリングが開始される。対象物は約 5 0 0 ~ 約 1 , 2 0 0 のピーク温度に加熱され、この温度で数分間保持され、次いで室温に冷却される。

10

【 0 1 0 3 】

アニーリング後、対象物はアニーリングチャンバーから周囲雰囲気に取り出すことができる。

【 0 1 0 4 】

必要に応じて、種々の技術、例えば、上述した技術を、ドナーを注入した対象物の電氣的及び光学的特徴付けのために用いることができる。

【 0 1 0 5 】

任意選択の熱アニーリング後、対象物は、工程 5 において室温に保持された注入対象物ホルダー上に取り付けられる。注入ホルダーは注入チャンバー中に挿入される。注入は、典型的には残留ガス圧力が約 10^{-7} m b a r である場合に開始される。

20

【 0 1 0 6 】

工程 6 では、低エネルギーのアクセプタイオンの質量分離集束イオンビームが均一な注入を可能にするよう対象物の表面上にラスタ走査される。必要なイオンフルエンスに達すると、典型的には約 1.0×10^{15} イオン / cm^2 ~ 約 5.0×10^{16} イオン / cm^2 又は n 型 Z n O 基材の約 0.1 ~ 約 10 原子%に達すると、注入イオンビームを止める。

【 0 1 0 7 】

注入後、対象物は、工程 7 において、注入チャンバーから電子ビームアニーリングチャンバーに移される。移送時間は重要でない。注入された試料は、環境的に制御された条件下、即ち、低湿度及び約 20 の典型的な室温での清浄な環境において、数日間にわたり保存することができる。

30

【 0 1 0 8 】

工程 8 では、対象物は電子ビームでアニールされる。典型的には、残留ガス圧力が約 1×10^{-6} m b a r まで低下した後、アニーリングが開始される。対象物は約 5 0 0 ~ 約 1 , 2 0 0 のピーク温度に加熱され、この温度で数分間保持され、次いで室温に冷却される。

【 0 1 0 9 】

アニーリング後、対象物はアニーリングチャンバーから周囲雰囲気に取り出すことができる。

【 0 1 1 0 】

当業者に公知の種々の技術を、得られた p 型 Z n O の電氣的及び光学的特徴付けのために用いることができる。例えば、電氣的性質はホール (H a l l) プロブ技術を用いて測定することができ、光学的性質は、光ルミネセンス技術、例えば、単一イオン (アクセプタ) ドーピング法に関して上に記載したものを用いて測定することができる。

40

【 実施例 】

【 0 1 1 1 】

[例 1 - S i 基材上の Z n O 膜]

[単一イオンドーピングの手順]

1 x 1 c m の S i (1 0 0) 基材を使用し、加圧空気をその表面に噴霧することによりそれを機械的に洗浄し、約 3 0 0 n m の n 型 Z n O 薄膜を堆積した。対象物を高真空の注

50

入チャンバーに入れた。23 keVの窒素イオン（アクセプタ）を 1×10^{15} イオン/cm² ~ 5×10^{16} イオン/cm²の種々のフルエンスで約1 cm²の面積に注入した。注入深さは約80 nmであった。試料Aは 1×10^{15} イオン/cm²の注入フルエンスに対応し、それは約0.2原子%のNに等しい。試料Bは 2×10^{15} イオン/cm²に対応し、それは約0.4原子%のNに等しい。試料Cは 2.5×10^{16} イオン/cm²に対応し、それは約5原子%のNに等しい。試料Dは 5×10^{15} イオン/cm²に対応し、それは約10原子%のNに等しい。注入後、対象物を5 / 秒の温度勾配で以って800 で15分間にわたりラスタ走査電子ビームによりアニールした。

【0112】

[共イオンドーピングの手順]

1 x 1 cmのSi (100) 基材を使用し、加圧空気をその表面に噴霧することによりそれを機械的に洗浄し、約300 nmのn型ZnO薄膜を堆積した。対象物を高真空の注入チャンバーに入れた。まず23 keVの水素イオン（ドナー）を約1 cm²の面積に注入し、次いで窒素イオン（アクセプタ）を 1×10^{15} イオン/cm² ~ 5×10^{16} イオン/cm²の種々のフルエンスで約1 cm²の面積に注入した。水素イオンに関する注入深さは約300 nmであった。試料Aは 1×10^{15} イオン/cm²の注入フルエンスに対応し、それは約0.1原子%のHに等しい。試料Bは 2×10^{15} イオン/cm²に対応し、それは約0.2原子%のHに等しい。試料Cは 2.5×10^{16} イオン/cm²に対応し、それは約2.5原子%のHに等しい。

【0113】

水素の注入に続いて、23 keVの窒素イオンを上記と同じフルエンスで注入した。

【0114】

水素及び窒素の注入後、対象物を5 / 秒の温度勾配で以って800 で15分間にわたりラスタ走査電子ビームによりアニールした。

【0115】

堆積したままのn型ZnO膜とともに、約10 ~ 100 nm厚さのチタン、チタン/金及びニッケル/金の抵抗接点を、注入しそしてアニール処理した対象物の4つの角に作製した。対象物をホールプローブシステムに取り付けた回路基板上に組み込み、電気的性質を測定した。

【0116】

シリコン上の堆積したままの（非ドーブ）ZnO膜の電気的性質は、 -1.0×10^{16} ~ 5.0×10^{18} cm⁻³のn型キャリア濃度値、 $1 \sim 5$ cm² · V s⁻¹の空孔移動度及び0.01 ~ 0.1 · cmの抵抗率を示した。

【0117】

シリコン上に堆積したZnO膜（試料A、B、C及びD）の電気的性質は、アクセプタイオン（窒素）の注入及びアニーリング後、 2.0×10^{18} ~ 4.0×10^{18} cm⁻³のp型キャリア濃度値、 $1 \sim 300$ cm² · V s⁻¹の空孔移動度及び0.001 ~ 1 · cmの抵抗率を示した。

【0118】

シリコン上に堆積した共イオン注入及びアニール処理した（ドナーイオン - 水素及びアクセプタイオン - 窒素）ZnO膜の電気的性質は、 1×10^{18} ~ 3.0×10^{18} cm⁻³のp型キャリア濃度値、 $1 \sim 400$ cm² · V s⁻¹の空孔移動度及び0.001 ~ 0.01 · cmの抵抗率を示した。

【0119】

図1は、非ドーブの対象物及び様々なフルエンスで注入した対象物に関するキャリア濃度のプロットを示す。キャリア濃度は非ドーブの試料からp型（試料A）へ変化し始めた。低フルエンスの注入対象物（A）に関して、より低いキャリア濃度であるが、一方で、中フルエンスの注入対象物（B、C）はより高いキャリア濃度を与え、高フルエンスの注入対象物（D）は低いキャリア濃度であった。

【0120】

10

20

30

40

50

図2は、非ドーブの対象物及び注入しそしてアニール処理した対象物に関するキャリア移動度のプロットを示す。単一イオンの注入対象物について、より低いフルエンスの注入対象物(A)に関して同じ桁に留まっていたキャリア移動度は、試料B及びCに関して一桁分増加し、次いで試料Dに関して減少し始めた。

【0121】

共イオン注入対象物に関し、高いキャリア移動度を試料A及びBについて測定した。

【0122】

[光ルミネセンス(PL)スペクトル]

対象物の光学的性質をPLによって調べた。試料Bに関する結果を図3に示す。PL測定を様々な温度(例えば、室温と77K)で行った。低エネルギーのイオン注入及びEBアニーリングによるアクセプタのドーピングの結果として形成されたp型ZnOに対応する励起子ピークは360~450nmの間に見られる。3.24eV及び3.32eVにおける最も顕著なラインがp型ZnO試料において見られる。これらのラインに加えて、別のアクセプタ結合励起子ピークが3.35eVで見られる。

【0123】

[例2-SiO₂基材上のZnO膜]

Si基材上の1×1cmの500nm厚さの二酸化ケイ素(SiO₂、100)を使用し、加圧空気をその表面に噴霧することによりそれを機械的に洗浄し、約300nmのn型ZnO薄膜を堆積した。対象物を高真空の注入チャンバーに入れた。23keVの窒素イオン(アクセプタ)を 1×10^{15} イオン/cm²~ 5×10^{16} イオン/cm²の種々のフルエンスで約1cm²の面積に注入した。注入深さは約80nmであった。注入後、対象物を5 / 秒の温度勾配で以って800 で15分間にわたりラスタ走査電子ビームによりアニールした。

【0124】

SiO₂上に堆積したZnO膜の電気的性質は、アクセプタイオン(窒素)の注入及びアニーリング後、 2×10^{17} ~ 4.0×10^{18} cm⁻³のp型キャリア濃度値、1~100cm²・Vs⁻¹の空孔移動度及び0.1~10・cmの抵抗率を示した。

【0125】

[光ルミネセンス(PL)スペクトル]

SiO₂上に堆積したZnO膜の光学的性質を、アクセプタイオン(窒素)の注入及びアニーリング後、PLによって調べた。 2×10^{15} イオン/cm²のフルエンスで注入した試料に関する結果を図4に示す。これらのPL測定は77Kで行った。低エネルギーのイオン注入及びEBアニーリングによるアクセプタのドーピングの結果として形成されたp型ZnOに対応する励起子ピークは360~450nmの間に見られる。スペクトル中の最も顕著なラインは3.31eV及び3.24eVにおけるものである。別のアクセプタ結合励起子ピークが3.35eVで見られる。また、さらなるブロードピークが約405nm(3.1eV)に見られる。

【0126】

[例3-バルクZnO]

商業的な供給業者から得られる1×1cmのバルクn型ZnOの単結晶を使用した。対象物を高真空の注入チャンバーに入れた。23keVの窒素イオン(アクセプタ)を 1×10^{15} イオン/cm²~ 5×10^{16} イオン/cm²の種々のフルエンスで約1cm²の面積に注入した。注入深さは約80nmであった。注入後、対象物を5 / 秒の温度勾配で以って800 で15分間にわたりラスタ走査電子ビームによりアニールした。

【0127】

ZnO単結晶の電気的性質は、アクセプタイオン(窒素)の注入及びアニーリング後、 1×10^{13} ~ 1.0×10^{18} cm⁻³のp型キャリア濃度値、1~300cm²・Vs⁻¹の空孔移動度及び0.01~100・cmの抵抗率を示した。これらの性質はZnO薄膜に関して測定した性質から推定される。当業者であれば、薄膜を特徴付けるのに用いられる技術の幾つかはバルク単結晶ZnOを特徴付けるのに適さないことを理解するであろう

。

【 0 1 2 8 】

[光ルミネセンス (P L) スペクトル]

バルク Z n O 単結晶の光学的性質を、アクセプタイオン (窒素) の注入及びアニーリング後、P L によって調べた。 2×10^{15} イオン / cm^2 のフルエンスで注入した単結晶に関する結果を図 5 に示す。これらの P L 測定は 77 K で行った。低エネルギーのイオン注入及び E B アニーリングによるアクセプタのドーピングの結果として形成された p 型 Z n O に対応する励起子ピークは 360 ~ 450 nm の間に見られる。スペクトル中の最も顕著なラインは 3.31 eV 及び 3.24 eV におけるものである。別のアクセプタ結合励起子ピークが 3.35 eV で見られる。また、バルク Z n O 対象物にドーピングした窒素アクセプタに起因して、さらなるブロードピークが約 405 nm (3.1 eV) に見られる。

10

【 0 1 2 9 】

[I - V 特性]

バルク Z n O 単結晶の I - V 特性を、アクセプタイオン (窒素) の注入及びアニーリング後に調べた。チタン / 金の薄層を n 型接点のために使用し、ニッケル / 金を p 型 Z n O 上に接点を作るために使用した。図 6 は、 2×10^{15} イオン / cm^2 のフルエンスで注入し、300 K でアニーリングした後のバルク Z n O 基材の I - V 特性を示す。観察される I - V 特性は、上記のように調製した p 型 Z n O、及びバルク n 型 Z n O 基材から形成された Z n O p - n 接合内に起源がある。

20

【 0 1 3 0 】

上記の説明において、既知の同等物を有する要素又は整数に言及がなされている場合、このような同等物は、あたかもそれらが個々に記載されているように包含される。

【 0 1 3 1 】

加えて、本発明の特徴又は態様がマーカッシュグループの観点で記載されている場合、当業者は、本発明がまた、それによりマーカッシュグループの任意の個々の要素又は要素の下位グループの観点で記載されることを理解するであろう。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 2 】

本発明は p 型酸化亜鉛 (Z n O) を調製する方法を提供する。本発明の方法を用いて調製することができる p 型 Z n O は、p - n 接合又は n - p - n / p - n - p 接合を調製するのに使用することができる。

30

【 0 1 3 3 】

p 型 Z n O は、種々の光電子素子、特に短波長素子において用途を有することができる。このような素子としては、発光ダイオード (L E D)、特に紫外線 / 青色 L E D、及びレーザーが挙げられる。白色光 L E D は、他のドーパント、例えば、マグネシウム及びカドミウムを有する p 型 Z n O を用いて調製することができる。加えて、p 型 Z n O は、情報記憶装置、電界効果トランジスタ、圧電素子、並びにガス、化学物質及び生物検出装置の製造において用途を有することができる。

40

【 0 1 3 4 】

本発明が関係する当業者にとって、本発明の構成上の多くの変更及び幅広く異なる実施態様及び用途は、特許請求の範囲において規定される本発明の範囲から逸脱することなく、それら自体を示唆するものである。本明細書における開示内容及び記載は、純粋に例示的なものであり、いかなる意味においても限定的であることを意図するものではない。

[参考文献]

【 0 1 3 5 】

B a g n a l l , D . M . , Y . F . C h e n , Z . Z h u , T . Y a o , S . K o y a m a , M . Y . S h e n a n d T . G o t o , A p p l . P h y s . L e t t . 7 0 (1 9 9 7) 2 2 3 0 .

D u t t a , A . a n d S . B a s u , M a t e r . C h e m . P h y s . 3 4 (1

50

993) 41.

Guo, X. - L., H. Tabata and T. Kawai, J. Crystal Growth 223 (2001) 135.

Garces, N. Y., L. Wang, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell and D. B. Eason, J. Appl. Phys. 94 (2003) 519.

Joseph, M., H. Tabata and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L1205.

Kaschner, A., U. Haboeck, M. Strassburg, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffman and C. Thomsen, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1909.

Look, C. D., Mater. Sci. Eng. B80 (2001) 383.

Minegishi, K., Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, A. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L1453.

Miyakawa, M., K. Ueda and H. Hosono, Nucl. Instr. and Meth. B191 (2002) 173.

Pearson, S. J., C. B. Vartuli, J. C. Zolper, C. Y. uan and R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1435.

Ryu, Y. R., S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong and H. W. White, J. Cryst. Growth 216 (2000) 330.

Thomas, B. W. and D. Walsh, J. Phys. D: Appl. Phys. 6 (1973) 612.

Vaithianathan, V., B. - T. Lee and S. S. Kim, J. Appl. Phys. 98 (2005) 043519.

Wenas, W. W., A. Yamada, M. Konagai and K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L283.

Yamamoto, T. and H. Katayama - Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L166.

Yan, Y., S. B. Zhang and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5723.

Zolper, J. C., R. G. Wilson, S. J. Pearson and R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1945.

【図面の簡単な説明】

【0136】

【図1】シリコン基材上の堆積したままのZnO薄膜、並びにシリコン基材上の、様々なフルエンスの窒素アクセプタイオン又は様々なフルエンスの水素ドナーイオン及び窒素アクセプタイオンを注入しそしてアニール処理したZnO薄膜に関するキャリア濃度のプロットである。

【図2】シリコン基材上の堆積したままのZnO薄膜、並びにシリコン基材上の、様々なフルエンスの窒素アクセプタイオン又は様々なフルエンスの水素ドナーイオン及び窒素アクセプタイオンを注入しそしてアニール処理したZnO薄膜に関するキャリア移動度のプロットである。

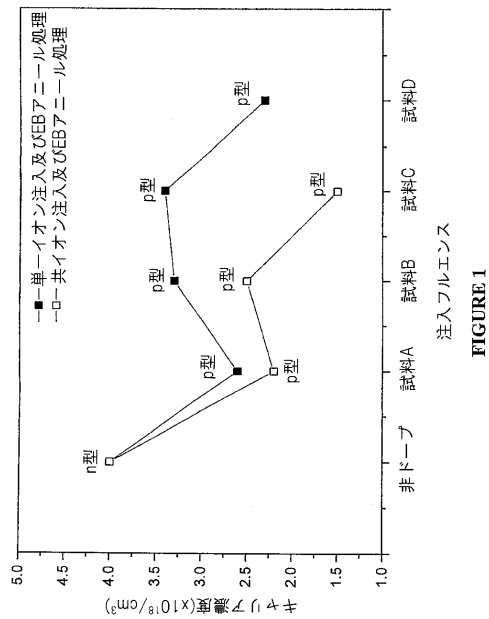
【図3】シリコン基材上の、窒素アクセプタイオン又は水素ドナーイオン及び窒素アクセプタイオンを注入しそしてアニール処理したZnO薄膜に関する光ルミネセンスのプロットである。

【図4】SiO₂基材上の、窒素アクセプタイオンを注入しそしてアニール処理したZnO薄膜に関する光ルミネセンスのプロットである。

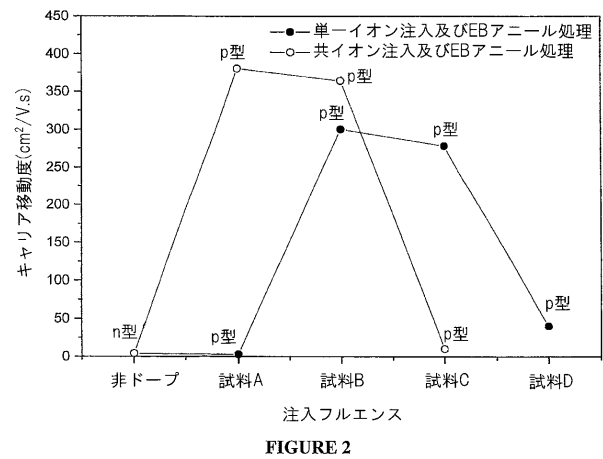
【図5】窒素アクセプタイオンを注入しそしてアニール処理したバルクZnO単結晶に関する光ルミネセンスのプロットである。

【図6】窒素アクセプタイオンを注入しそしてアニール処理したバルクZnO単結晶に関するI-V特性のプロットである。

【図1】



【図2】



【 図 3 】

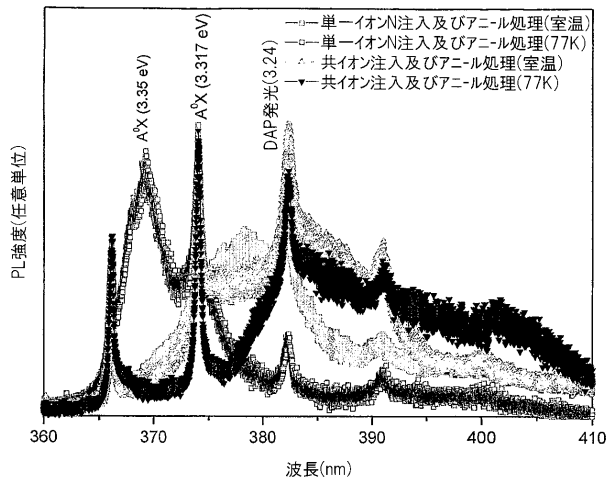


FIGURE 3

【 図 4 】

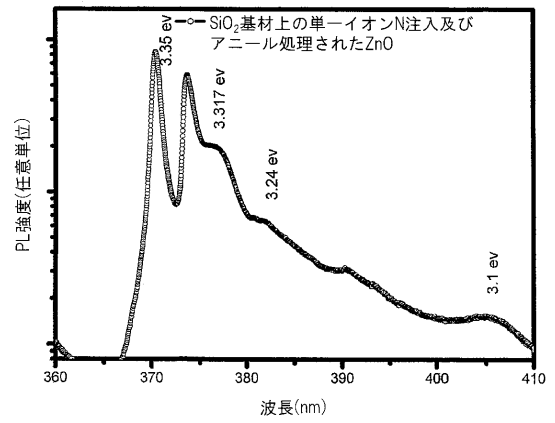


FIGURE 4

【 図 5 】

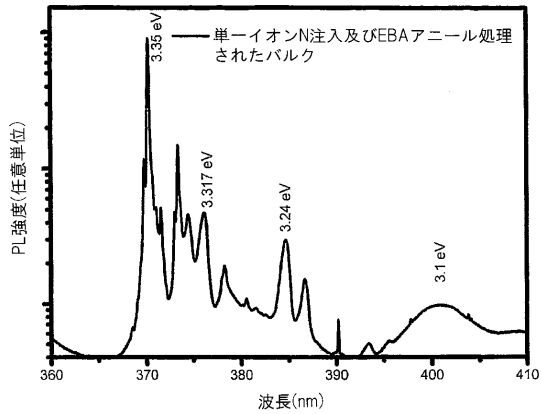


FIGURE 5

【 図 6 】

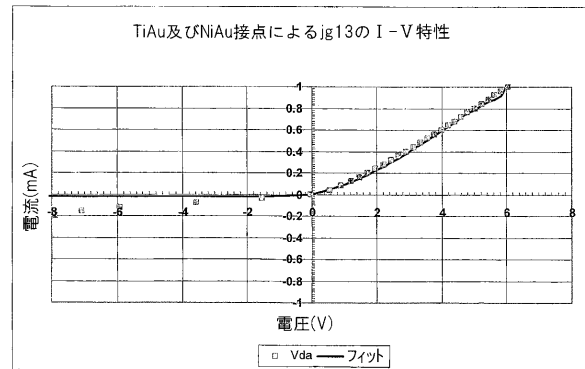



FIGURE 6

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/NZ2007/000073
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. C01G 9/02 (2006.01) H01L 29/22 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DWPI, JAPIO, CAPLUS, ESPACE, USPTO (zinc oxide, n-type, p-type, ion implant+)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 361 480 A (MURATA MANUFACTURING CO LTD) 24 October 2001 See entire document.	1-3, 5-13, 24, 26,42-43,46
X	Wang H et. "Variation of surface properties of ZnO films by the implantation of N+ ions", Thin Solid Films (Elsevier); 492 (2005) 236-239. See entire document.	1-3, 5-14, 24, 26,42-43,46
A	US 2004/0175860 A1 (PARK et al.) 9 September 2004 See entire document.	1
A	WO 2004/025712 A2 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 25 March 2004 See entire document.	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 June 2007		Date of mailing of the international search report 15 JUN 2007
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929		Authorized officer ALBERT S. J. YONG AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No : (02) 6283 2160 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/NZ2007/000073

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
GB	2361480	DE	10119216	JP	2002016088	JP	2004207721
		US	6617183	US	2001034115		
US	2004175860	JP	2005039172	KR	2004007951	US	6852623
WO	2004025712	AU	2003267230	US	2004108505		
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.							
END OF ANNEX							

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ケネディー, ジョン ベダムチュー

ニュージーランド国, ウェリントン, ロウアー ハット 5 0 1 0, グレイスフィールド, グレイ
スフィールド ロード 3 0

(72)発明者 マルクビッツ, アンドレアス

ニュージーランド国, ウェリントン, ロウアー ハット 5 0 1 0, グレイスフィールド, グレイ
スフィールド ロード 3 0

F ターム(参考) 4G077 AA02 AB01 BB07 FD02 FE15 FH07 HA06

4K029 AA04 AA06 AA08 AA09 AA24 BD01 CA10 DE04 EA08 GA00

GA01

5F041 CA41 CA49 CA55 CA57 CA71