

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3972011号

(P3972011)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月15日(2007.6.15)

(51) Int. Cl.	F I	
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B	3/00
C 2 3 C 14/58 (2006.01)	C 2 3 C	14/58 Z N M A
C 2 3 C 16/56 (2006.01)	C 2 3 C	16/56
H O 1 L 27/12 (2006.01)	H O 1 L	27/12 S
H O 1 L 21/205 (2006.01)	H O 1 L	21/205

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2003-66951 (P2003-66951)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成15年3月12日(2003.3.12)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2004-276129 (P2004-276129A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成16年10月7日(2004.10.7)	(74) 代理人	100105050
審査請求日	平成16年10月27日(2004.10.27)		弁理士 鷲田 公一
		(72) 発明者	吉本 護
			神奈川県相模原市相模大野7-27-22
		審査官	山口 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超微細チャンネル構造の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ステップ高さ、テラス幅が原子レベルで制御された単結晶酸化物基板の表面に酸化物薄膜又は窒化物薄膜をエピタキシャル成長させた後、400～1550 の高温雰囲気中で酸化物薄膜又は窒化物薄膜をアニールし、単結晶酸化物基板のステップに対応する溝が酸化物薄膜又は窒化物薄膜に形成されるようにステップ近傍の酸化物薄膜又は窒化物薄膜を優先的に蒸発、物質拡散させることを特徴とする超微細チャンネル構造の作製方法。

【請求項2】

気相成長法、レーザMBE法、スパッタリング法、CVD法、ゾル-ゲル法、MBE法の何れかで酸化物薄膜又は窒化物薄膜をエピタキシャル成長させる請求項1記載の作製方法

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、感度や効率が極めて高い半導体素子、発光素子、センサ、触媒、化学反応集積マイクロチップ媒体、DNAデバイス担持体、マイクロ燃料電池用素子としての使用が期待される超微細チャンネル構造を単結晶酸化物基体上に作り込む方法に関する。

【0002】

【従来技術】

各種機能を呈する薄膜が積層されるサファイア単結晶等の絶縁基板は、機能薄膜に対する

20

良好な接合状態を得るため所定の結晶面を表面に露出させた後で鏡面状態に研磨される。特定結晶面は、単結晶基板をダイヤモンドカッター等で切断する際に切断角度の調整によって基板表面に露出する。切断後の基板は、ダイヤモンド研磨粉を用いて研磨した後、コロイダルシリカ等を含む用液中で化学エッチングされる。機械研磨，化学研磨された単結晶基板は、表面粗さ1nm程度の極めて平滑な状態に鏡面仕上げされている。

【0003】

通常の半導体素子を搭載する場合、従来の機械研磨，化学研磨で鏡面仕上げされたサファイア単結晶基板でも十分に必要とする接続が得られる。しかし、高機能化，高密度化が急速に進行している機能素子を対象にするとき、機械研磨，化学研磨により鏡面仕上げされた平滑面では満足できる接続が得られない場合がある。たとえば、GaN青色発光素子を搭載したサファイア単結晶基板では、素子/基板間の接続が発光出力に大きく影響し、接続界面に乱れがあると青色発光の出力効率が低下する。SOS型(Silicon-On-Sapphire)では、シリコン薄膜/基板の界面に乱れがあると満足できる特性が得られない。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

高機能化，高密度化に伴う欠陥発生は、単結晶基板の表面にある不規則な凹凸や異種結晶面の露出等に由来している。具体的には、機械研磨，化学研磨で鏡面仕上げされたサファイア単結晶基板は、表面粗さ1nm程度に平滑化されているものの、凹凸分布に規則性がない。原子レベルでの観察結果は、所定結晶面以外の結晶方位をもつ異種結晶面が凹凸の斜面等に露出していることを示している。

20

【0005】

不規則な凹凸のある表面上にシリコン等の薄膜を成長させると、多数の凹凸部で結晶成長が生じ、成長初期段階で数多くの島状結晶の成長が促進される。島状結晶は、成膜の進行に応じて相互に連結しながら成長し、結果として島状結晶の間に粒界，刃状転位，ラセン転位等の結晶欠陥が生成しやすくなる(J. C. Bean, Appl. Phys. Lett., 36(1980) p.741-743)。結晶欠陥は、基板表面に形成される薄膜の特性に悪影響を及ぼす。

表面に露出した異種結晶面は、当該結晶面上に成長する薄膜に設計したエピタキシャル成長以外の成長方位を与える。異種結晶面は凹凸部の斜面に現れやすく，島状結晶の成長と相俟って異種結晶粒を界面等に生成させる原因となる。その結果、完全な単結晶薄膜が得られず、界面の乱れに起因して機能素子の特性が劣化する。

30

【0006】

本発明者は、サファイア単結晶表面にある原子の再配列が熱処理条件に応じて結晶面ごとに異なることを見出し、従来の機械研磨，化学研磨による鏡面仕上げに代わる熱処理による表面平滑化を紹介した(特許第3015261号明細書)。紹介した方法では、結晶面に応じて加熱温度，加熱時間を選択することにより特定結晶面を優先的に再配列させ、サファイア単結晶基板の原子ステップ高さ，テラス幅を制御している。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特許第3015261号明細書で紹介した方法を更に発展させたものであり、原子ステップ高さ，テラス幅が制御されたサファイア単結晶基板の表面構造を活用して機能薄膜をエピタキシャル成長させることにより、溝幅，溝深さが原子レベルで規制された超微細チャンネル構造を得ることを目的とする。

40

【0008】

本発明の作製方法は、その目的を達成するため、ステップ高さ，テラス幅が原子レベルで制御された単結晶酸化物基板の表面に酸化物薄膜又は窒化物薄膜をエピタキシャル成長させた後、400～1550の高温雰囲気中で酸化物薄膜又は窒化物薄膜をアニールし、単結晶酸化物基板のステップに対応する溝が酸化物薄膜又は窒化物薄膜に形成されるようにステップ近傍の酸化物薄膜又は窒化物薄膜を優先的に蒸発，物質拡散させることを特徴とする。

酸化物薄膜又は窒化物薄膜のエピタキシャル成長には、気相成長法，レーザMBE法，ス

50

パッタリング法，CVD法，ゾル-ゲル法，MBE法等を採用できる。

【0009】

【作用及び実施の形態】

本発明では、ステップ高さ，テラス幅が原子レベルで制御された平滑表面をもつ単結晶酸化物基板を対象としている。原子ステップ高さ，テラス幅は、基板の面方位に応じて選択された加熱温度，加熱時間で基板をアニールする特許第3015261号明細書の方法に限らず、フッ酸，硫酸，リン酸等を用いた湿式エッチングや印加電位を掃引する電解エッチングによっても制御できる。単結晶酸化物基板も、サファイア単結晶に限らず、 TiO_2 （ルチル）， YSZ （イットリア安定型ジルコニア）， $SrTiO_3$ ， $LaAlO_3$ 等を使用できる。

10

原子ステップ高さ、テラス幅が制御された単結晶酸化物基板の表面に酸化物薄膜又は窒化物薄膜をエピタキシャル成長させると、原子レベルのテラス，ステップに沿って結晶核が形成され、基板の単結晶性が反映されたエピタキシャル成長が進行する。

【0010】

酸化物薄膜には NiO ， YSZ ， TiO_2 ， ITO ， ZnO ， SnO_2 ， CuO 等、窒化物薄膜には GaN ， AlN ， InN 等があり、何れも気相成長法，レーザMBE法，スパッタリング法，CVD法，ゾル-ゲル法，MBE法等により単結晶酸化物基板の上でエピタキシャル成長させることができる。気相成長法でエピタキシャル成長させる場合、 $1.33 \times 10^{-6} \sim 1.33 \times 10^1 Pa$ の酸素又は窒素雰囲気下、常温 ~ 1000 に保持した単結晶酸化物基板上に $100 \sim 1000 nm$ /時の成膜速度で酸化物又は窒化物を蒸着させる。

20

【0011】

次いで、酸化物薄膜又は窒化物薄膜をエピタキシャル成長させた単結晶酸化物基板を真空，不活性ガス，酸化雰囲気等の制御雰囲気下におき、 $400 \sim 1550$ の温度域で10分以上加熱すると、原子レベルのステップ付近で結晶原子配列の乱れ欠陥が増加し、優先的な蒸発，物質拡散が局部的に生じる。その結果、ステップをなぞったナノスケールの溝が形成される。ステップ近傍での局部的な蒸発，物質拡散を促進させる上で、熱処理条件が $400 \sim 1550 \times 10$ 分以上に定められる。

【0012】

局部的な蒸発，物質拡散で形成されたナノスケールの溝により、各テラスの上にある酸化物薄膜又は窒化物薄膜が相互に分離され、超微細チャンネル構造が現れる。エピタキシャル薄膜の膜厚に比例した深さのナノスケールの溝が形成されるため、エピタキシャル薄膜の膜厚によってナノスケールの溝の深さ制御が可能である。また、ステップ形状を倣った溝となるため直線状，蛇行状等、ナノスケールの溝を種々の形状に整形できる。更に、溝の面内密度は、原子ステップの密度に比例することから結晶面のオフ角によって制御できる。

30

作製された超微細チャンネル構造は、ナノスケールの溝を流路に使用するケミカルチップ，凹凸表面を活用するセンサー，触媒，吸着剤等に使用される。

【0013】

【実施例1】

表面を清浄化したサファイア単結晶基板の(0001)面を空気中で 1200 に10時間加熱した後、空冷する熱処理を施した。熱処理されたサファイア単結晶基板の(0001)面を大気中でAFM観察した結果、不規則な凹凸が検出されず、幅約 $80 nm$ と比較的広い面積のテラス，高さ約 $0.2 nm$ の原子ステップ高さをもつ原子が1層ずつ積み重なった極めて平坦な表面状態であった。

40

【0014】

次いで、 $1.33 \times 10^{-3} Pa$ の酸素雰囲気下、出力 $1 J/cm^2$ のKrFエキシマレーザー（波長： $248 nm$ ，パルス幅：約 $20 ns$ ）を用いたレーザMBE法で室温のサファイア(0001)基板上に成膜速度 $100 nm$ /時で膜厚 $25 nm$ の NiO 薄膜を室温でエピタキシャル成長させた。

50

エピタキシャル成長の初期段階では基板のステップ形状が残っていたが、厚くなるに従ってエピタキシャル薄膜の膜面が基板のステップ、テラスを倣った凹凸面になった。ラフネスが約1nm程度の凹凸のレベルであり、全体としては平坦度の高い膜面であった。

【0015】

次いで、NiO薄膜を堆積させたサファイア単結晶基板を大気雰囲気下700で3時間アニールした。アニールされたNiO薄膜は、図1のAFM観察結果にみられるように、基板のステップ、テラスを反映して幅20nm、深さ約1nmの溝が約80nm間隔で平行に配列していた。断面プロファイルも、膜厚変動が最大でも1.0nmの範囲に収まっていた(図2)。

酸化物薄膜の超微細チャンネル構造が基板の原子ステップ高さ、テラス幅を反映していることは、素子/基板間の接続が良好であることを意味する。チャンネルは、基板の原子ステップの間隔に良く一致した間隔で、チャンネル方向も基板の原子ステップに一致していた。

【0016】

【実施例2】

実施例1と同じ条件下で用意したサファイア(0001)基板を用い、KrFエキシマレーザ(波長:248nm、パルス幅:約20ns)でYSZ(Y₂O₃を8.0モル%含有するZrO₂)ターゲットを照射し、対向位置に配置されたサファイア(0001)基板上に膜厚約29nmのYSZ薄膜を700でエピタキシャル成長させた。成膜直後のYSZ薄膜の状態は、径30nmのナノ粒子が面内に並んだ平坦な膜面を呈し、約1nmのラフネスであった。

次いで、YSZ薄膜を堆積させたサファイア単結晶基板を大気雰囲気下1100で3時間アニールした。アニールされたYSZ薄膜は、図3のAFM観察結果にみられるように、基板のステップ、テラスを反映した周期的な溝をもつ超微細チャンネル構造をもち、膜厚変動も最大2.5nmと極僅かであった(図4)。

【0017】

【発明の効果】

以上に説明したように、原子レベルでステップ幅、テラス幅が制御された単結晶酸化物基板の平滑表面で酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、アニールすることにより、基板表面を倣って幅、深さが原子レベルで制御された溝をもつ超微細チャンネル構造が酸化物薄膜に作り込まれる。作製された酸化物薄膜は、素子/基板間の接続が極めて良好なことから相俟って、超微細化の要求が過酷な半導体素子、光学素子、超高感度センサ、超効率触媒、DNAデバイス、マイクロチップ媒体、燃料電池用等、広範な分野における超高機能素子として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で作製したNiO薄膜のAFM像

【図2】 同NiO薄膜の断面プロファイル

【図3】 実施例2で作製したYSZ薄膜のAFM像

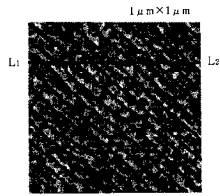
【図4】 同YSZ薄膜の断面プロファイル

10

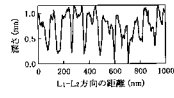
20

30

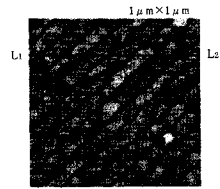
【 図 1 】



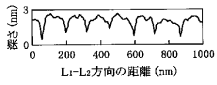
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09 - 063952 (JP, A)

特開平10 - 083962 (JP, A)

特開平11 - 097667 (JP, A)

特開2002 - 074654 (JP, A)

S. Maruno, S. Fujita, H. Watanabe, M. Ichikawa, "Microstructure fabrication using oxidation on partially Ga-terminated Si(111) surfaces", Applied Physics Letters, 米国, American Institute of Physics, 1996年 9月 2日, Vol.69, No.10, pp.1382-1384

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B82B 1/00- 3/00

C23C 14/58

C23C 16/56

H01L 27/12

C30B 33/02

JST7580(JDream2)

JSTPlus(JDream2)