

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年5月10日(10.05.2013)



WIPO | PCT



(10) 国際公開番号

WO 2013/065315 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/205 (2006.01) C23C 16/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/007029
- (22) 国際出願日: 2012年11月1日(01.11.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-241063 2011年11月2日(02.11.2011) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人山口大学(YAMAGUCHI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7538511 山口県山口市吉田1677-1 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 本多 謙介(HONDA, Kensuke); 〒7538511 山口県山口市吉田1677-1 国立大学法人山口大学理学部内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目8番5号若林ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

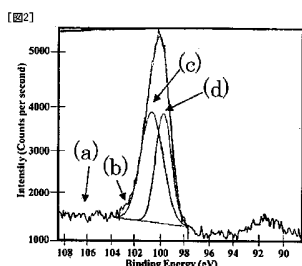
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: N-TYPE SEMICONDUCTOR COMPRISING AMORPHOUS SILICON CARBIDE DOPED WITH NITROGEN, AND PROCESS FOR PRODUCING N-TYPE SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: 窒素がドーパされたアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体及びn型半導体素子の製造方法



AA NドーパSiCのXPSスペクトル Si 2pピークの詳細解析結果

- (a) 実測のスペクトル波形
- (b) Gaussian関数によるフィッティング結果 ((c)と(d)の和)
- (c) ピーク分離後のCと結合したSi 2pピーク
- (d) ピーク分離後のSiと結合したSi 2pピーク

- (a) Actual spectrum
 - (b) Results of fitting according to Gaussian function (sum of (c) and (d))
 - (c) Peak of 2p of Si bonded to C, after peak separation
 - (d) Peak of 2p of Si bonded to Si, after peak separation
- AA XPS spectrum for N-doped SiC, Results of detailed analysis of Si 2p peaks

(57) Abstract: The invention addresses the problem of providing an n-type semiconductor comprising silicon carbide, the n-type semiconductor being able to be formed at a low temperature as a film, having a wide band gap, and being able to be produced at low cost. The problem is solved with an n-type semiconductor which comprises an amorphous silicon carbide doped with nitrogen, characterized by comprising silicon, carbon, and nitrogen as effective components, the ratio of the number of silicon atoms to the number of carbon atoms being 1:(3-5) and the proportion of the number of nitrogen atoms to the total number of silicon and carbon atoms being 1-5%, and with a process for producing an n-type semiconductor element, characterized by using at least one silane compound selected from alkylsilane compounds and alkoxy silane compounds and a silazane compound as raw materials and forming an n-type semiconductor as a thin film on a substrate by a plasma-assisted CVD method.

(57) 要約: 低温で成膜可能で広いバンドギャップを有し、安価に製造できるシリコンカーバイドよりなるn型半導体を提供することを課題とし、珪素、炭素及び窒素を有効成分とし、珪素と炭素の原子数比が1対3~5であり、珪素と炭素の合計原子数に対して窒素の原子数が1~5%であることを特徴とする窒素がドーパされたアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体、及びアルキルシラン化合物及びアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物と、シラザン化合物とを原料とし、プラズマCVD法により、n型半導体を基板上に薄膜として形成することを特徴とするn型半導体素子の製造方法により解決しようとする。



WO 2013/065315 A1

明 細 書

発明の名称：

窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなる n 型半導体及び n 型半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、n 型アモルファスシリコンカーバイド半導体素子及びその製造方法に係わる。詳しくは、窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなる n 型半導体及びその製造方法である。

背景技術

[0002] 地球温暖化の問題から二酸化炭素を排出しない、しかも安全な新エネルギーシステムとして、太陽光発電が注目されている。現在、太陽光発電素子としては、一般にシリコン半導体が用いられている。しかし、一方でより高性能な半導体素子を求める研究もなされている。その一つとして、シリコンカーバイド (SiC) が次世代の半導体として注目されている。SiC 半導体素子は、従来のシリコン (Si) 半導体素子に比べて絶縁破壊電界が一桁以上大きく、熱伝導性が Si の 3 倍、耐熱性、耐薬品性にも優れ、放射能に対する耐性が 2 桁高い。また、バンドギャップも、Si に比べて大きい特徴もある。従って、SiC 半導体は、Si 半導体より、小型、低損失、高効率のパワー素子、高周波素子や耐放射線性の半導体となり得る可能性がある。そこで、超低損失の電力変換デバイス、携帯電話の基地局等に使用される高周波素子としても期待される。

[0003] このため単結晶 SiC をベースとした半導体の研究開発が多く行われている。n 型の SiC 半導体実現のためには、SiC 中にドナーとなる周期律表第 5 族の元素をドーピングする必要があり、一般には SiC を 2000℃ 近く加熱し、窒素ガスを SiC 中に拡散させるか又は 800℃ 近くでイオン注入する方法が採られている (非特許文献 1)。しかしながら、これらの研究では n 型半導体とするため極めて高い温度を必要とし、光電発電等の目的で透明

なガラス基板上への半導体膜の形成が困難であるうえ、窒素ガスなどのSiCへの拡散は、容易ではなく、ドナー密度は $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。

[0004] そこで、本発明者らは、SiC原料として、窒素含有有機珪素化合物を用い、CVD法（化学蒸着法）により、窒素含有SiC薄膜を合成することを試みた（非特許文献2）。すなわち、原料としてヘキサメチルジシラザンを原料としプラズマCVDを用いて基板上に薄膜を形成させた。この膜は、X線光電子光（XPS）によりSi-C結合を有することが確認され、広いバンドギャップが計測された。しかしながら、この膜はn型半導体としての機能を示すものではなかった。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：FEDReview, VOL. 1, No17, 14 March (2002)

非特許文献2：平成23年度日本化学会発表要旨集（プラズマCVD法による窒素をドーピングしたアモルファスシリコンカーバイド半導体薄膜の作製とその物理化学特性）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、次世代半導体として着目されるシリコンカーバイドをベースとしたn型半導体素子の開発を目指し、低温で成膜可能で安価な広いバンドギャップを有する窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイド（a-SiC）よりなるn型半導体の開発を目的とする。

発明を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の態様は、珪素、炭素及び窒素を有効成分とし、前記珪素と前記炭素の原子数比が1対3～5であり、前記珪素と前記炭素の合計原子数に対して前記窒素の原子数が1～5%であることを特徴とする窒素がドーピング

されたアモルファスシリコンカーバイドよりなる n 型半導体である。

[0008] 本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様において、珪素と炭素の原子数比が 1 対 4.5 ~ 4.9 であり、前記珪素と前記炭素の合計原子数に対して、窒素の原子数が 1 ~ 2 % であることを特徴とする窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなる n 型半導体である。

[0009] 本発明の第 3 の態様は、常温 ~ 80 °C で常圧下に液体であるアルキルシラン化合物及びアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも 1 種のシラン化合物と、常温 ~ 80 °C で常圧下に液体であるシラザン化合物を原料とし、プラズマ CVD 法により前記態様 1 又は 2 に記載の窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなる n 型半導を基板上に薄膜として形成させることを特徴とする n 型半導体素子の製造方法である。

[0010] 本発明の第 4 の態様は、前記第 3 の態様において、シラン化合物に対して、シラザン化合物を 0.1 ~ 10 モル%用いることを特徴とする n 型半導体素子の製造方法であり、本発明の第 5 の態様は、前記第 3 又は第 4 の態様において、シラン化合物が、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、テトラプロピルシラン、テトラブチルシラン及びテトラエトキシシランから選ばれる少なくとも 1 種であり、シラザン化合物が、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサエチルジシラザン、トリス(トリメチルシリル)アミン及びビス(トリメチルシリル)メチルアミンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする n 型半導体素子の製造方法である。また、本発明の他の態様は、前記第 3 の態様において、アルキルシラン化合物又はアルコキシシラン化合物としてテトラメチルシラン、テトラエチルシラン、テトラプロピルシラン、テトラブチルシラン及びテトラエトキシシランから選ばれる少なくとも 1 種とシラザン化合物として 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサエチルジシラザン、トリス(トリメチルシリル)アミン、N, N-トリメチルシリルメチルアミン及びビス(トリメチルシリル)メチルアミンのうちから選ばれる少なくとも 1 種のシラザン化合物とをアルキルシラン化合物又は

アルコキシシラン化合物に対して、シラザン化合物を0.1～10モル%用いることを特徴とする窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体素子の製造方法である。

[0011] 本発明の第6の態様は、前記第5の態様においてアルキルシラン化合物としてのテトラエチルシランに対し、シラザン化合物として1, 1, 1, 3, 3, 3ヘキサメチルジシラザンを2～6モル%用いることを特徴とするn型半導体素子の製造方法であり、本発明の第7の態様は、常温～80℃で常圧下に液体であるアルキルシラン化合物及びアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物と、常温～80℃で常圧下に液体であるシラザン化合物とを原料とし、前記シラン化合物に対して、前記シラザン化合物を0.1～10モル%用いて、プラズマCVD法により、窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体を基板上に薄膜として形成することを特徴とするn型半導体素子の製造方法である。

発明の効果

[0012] 本発明は、シラザン化合物と分子中に窒素原子を持たないアルキルシラン又はアルコキシシランを原料として用いることにより、シリコンカーバイドの合成と同時に不純物として窒素原子を導入することにより、容易に且つ極めて有効に窒素をドーピングしたアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体を合成することができる。本発明によれば、シリコンカーバイドに後から窒素ガスを拡散又はイオン注入する方法に比べて安価に且つ、比較的高濃度で窒素がドーピングされたバンドギャップの広い高耐熱性、高耐薬品性の高電圧用のMOSFETやショットキーダイオード或いは光電素子に用いられるn型半導体素子を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明におけるシラン化合物(TES)に対するシラザン化合物(HMS)の使用モル比と得られるn型半導体の光電流密度との関係を示す図である。

[図2]本発明の窒素ドーピングアモルファスシリコンカーバイドのXPSスペクト

ル図である。

[図3]本発明のn型半導体の光学ギャップ（バンドギャップ）値の測定値を示す図である。

[図4]本発明の窒素ドーパモルファスシリコンカーバイドがn型半導体であることを示すための測定結果を示す図である。

[図5]n型半導体の光電流発生メカニズムを示す図である。

[図6]本発明の半導体の光電流値の測定図である。

[図7]シラザン化合物のみで作成した窒素含有アモルファスシリコンカーバイドにおける光電流測定図である。

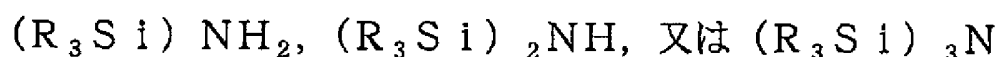
発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、比較的低い温度で安価にアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体を得ることを目的とするものであって、窒素原子を結合した珪素原子を有する有機化合物、すなわちシラザン化合物と窒素原子を含まないシラン化合物であるアルキルシラン又はアルコキシシランとを原料とし、プラズマCVD法により、チャンバー内で両原料を分解し、基板上に薄膜として堆積させることを最大の特徴とする。

[0015] 驚くべきことに、窒素及び炭素を結合した有機珪素化合物であるシラザン化合物だけを用いた場合には、図7に示すように光電流は、実質的に流れない。すなわち、n型半導体は得られないのである。

[0016] 本発明に用いられるシラザン化合物とは、例えば、下記一般式で表わされる化合物である。

[0017] [化1]



ここでRは同一又は異なるアルキル基を表し、一般に炭素数1～4のアルキル基である。また、水素原子の少なくとも1つは、一般に炭素数1～4のアルキル基で置換されていても良い。

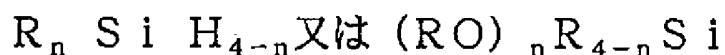
[0018] 本発明にあつては、シラザン化合物のうち常温ないし比較的低い温度下（

80℃以下程度)で、液体の化合物が用いられる。かかるシラザン化合物としては、例えば、トリエチルシラザン、トリブチルシラザン等のトリアルキルシリルアミン類、ビストリメチルシリルメチルアミン等のビスアルキルシリルアミン類、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサプロピルジシラザン、ヘキサブチルジシラザン等のジシラザン類、トリス(トリメチルシリル)アミン、トリス(トリエチルシリル)アミン等のトリス(トリアルキルシリル)アミン類等がある。

[0019] これらは、80℃以下の温度で液状を保ったものが、取扱上使用できる。本発明の原料として好ましいものは常温(25℃)下に液体である化合物であり、なかでも、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンが特に好ましい。

[0020] またアルキルシラン化合物又はアルコキシシラン化合物としては、例えば、次の化合物である。

[0021] [化2]



ここで、Rは、同一又は異なるアルキル基であり、一般に炭素数1~4のアルキル基であり、nは1~4の整数を表す。

[0022] これらのアルキル基、又はアルコキシ基としては、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基或いはこれらが酸素原子と結合したアルコキシ基である。

[0023] 本発明にあつては、取扱の便利上から、常温ないし比較的低い温度下(80℃以下)で液状のものが使用される。

[0024] 特に好ましいアルキルシラン化合物は、テトラエチルシランである。

[0025] 本発明は、プラズマCVD法により、減圧下に各原料を蒸発させ、チャンバー(反応器)中に導入する。この場合原料のキャリアーガスとして、水素又は窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いるが、原料の分解に伴い、製品であるアモルファスシリコンカーバイド中に存在する不対電子対を不活する意

味で水素を用いるのが好ましい。

[0026] 本発明にあっては、200℃以下、好ましくは100℃以下の温度で成膜を行えるため、例えば、光電半導体等に用いられるよう透明なガラスを基板とすることができ、形成した半導体薄膜を、基板と共に半導体素子して利用できるという利点がある。

[0027] また原料のチャンバーへの供給は、両原料をそれぞれ別々に蒸発させて、これらを別々に或いはガスとして混合した上でチャンバー内に供給することにより、両原料のモル比をコントロールすることも好ましいが、両原料を適宜選択することにより、あらかじめ液状原料を混合して同時に加熱蒸発させて供給することもできる。例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンとテトラエチルシランを用いる場合は、約2 Pa程度の減圧下に80℃で蒸発させることにより、目的とする窒素含有アモルファスシリコンカーバイドを得ることができるので特に好ましい原料の組合せとなる。

[0028] 本発明で使用するプラズマCVD法では、原料ガスを200℃以下、好ましくは、80～100℃程度で水素又は不活性ガスをキャリアーガスとして50～100 Pa、好ましくは、60～80 Pa下に原料ガスをプラズマ状態にして、活性な励起ラジカル又はイオンとし基板上に析出させる。

[0029] この場合、一般に、チャンバー内は、酸素を導入して、プラズマを発生させ、ステージを加熱してクリーニングし、更にアルゴンプラズマにより基板上の酸化被膜を除去した後に、基板一般にシリコン基板やガラス基板をセットして原料ガスを導入し、反応に供する。

[0030] 本発明で得られる窒素含有アモルファスシリコンカーバイドは、それを構成する各成分の割合によって、目的とするn型半導体としての性能が異なる。

[0031] 本発明のn型半導体は、珪素(Si)、炭素(C)及び窒素(N)を有効成分とし、珪素と炭素の原子数比が1対3～5、好ましくは1対4.5～4.9であり、珪素と炭素の合計原子数に対して窒素の原子数が1～5%、好ましくは1～2%の範囲である。すなわち、珪素の原子数：炭素の原子数は

、1 : 3 ~ 5、好ましくは1 : 4. 5 ~ 4. 9の範囲であり、珪素の原子数と炭素の原子数を合計した原子数に対して、窒素の原子数が、1 ~ 5%、好ましくは1 ~ 2%の範囲である。

[0032] これらの範囲は、使用する両原料の種類とは、殆ど無関係に使用割合によって決めることができるので、数度の予備的な試行によって容易に決めることができる。例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン (HMDS) とテトラエチルシラン (TES) を用いた場合、図1に示すように、HMDS / TESのモル比は0. 036あたりで光電流密度が1. 2以上のピークを示す。そのときの各成分の原子数比はC : Si : N = 52 : 11 : 1となる。これは、一般に両原料の種類に関係なくほぼ同様の挙動を示すものである。すなわち、本発明にあっては、一般にシラン化合物に対し、シラザン化合物は0. 1 ~ 10モル%、好ましくは、2 ~ 6モル%の範囲を目安として決めればよい。

[0033] 以下に実施例を示す。

実施例

[0034] (窒素ドーパ-SiC薄膜の作製)

1) 成膜装置、原料

窒素ドーパ-SiC薄膜は、容量結合型高周波プラズマCVD装置 (SAMCO Inc., Model BPD-1) を使用して作製した。テトラエチルシラン (TES) と1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を、TESに対するHMDSのモル比 3.64×10^{-2} で混合した液体を、2 Pa、80°Cに加熱し、気化したガスを真空チャンバに導入して原料とした。成膜時の真空チャンバ内の圧力は70 Paである。

[0035] 基板材料は、導電性n型Si (111) ウェーハ (SUMCO TECHXIV CORPORATION) を (1 × 1 cm) を使用した。基板の脱脂処理として、2-プロパノール中で15分間の超音波洗浄を行った。

2) 成膜条件

Si基板導入前に、酸素プラズマ照射 (O₂流量50 sccm、Pl a

sma出力110W)によりステージの加熱及びクリーニングを行った(ステージ温度100℃まで)。

[0036] Si基板をチャンバ内に導入し、基板表面の自然酸化膜を除去するためにArプラズマ(Ar流量50sccm、チャンバ圧20Pa、出力200W)を15分間照射した後、窒素ドーパ-SiC薄膜の成膜を行った。

[0037] 成膜条件は、原料ガス流量1sccm、H₂ガス流量100sccm、RF出力75W、成膜時間10分。

(窒素ドーパ-SiC薄膜の組成)

XPS測定より、a-SiC薄膜は、原子数比で、C:Si:N=52:11:1程度の構成比であった。

1) XPS (ESCA) 測定

窒素ドーパ-SiC表面にESCA-3200(島津製作所)を用いてMg(K α)を線源とするX線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定(元素組成比の算出の場合のXPSスペクトルの測定は10eV min⁻¹の速度でエネルギー範囲0~1000eVの範囲を測定、Si 2pピークの詳細解析の場合、1eV min⁻¹の速度で88~108eVの範囲を測定)することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析した(図2)。

図2において、含有されるSiに由来するSi 2pピークを波形分離することで、含有されるSiがどのような元素と結合を作っているか確認した。

2) 得られた結果

Si 2pピークには、100.65eVにCと結合したSiのピークが、99.709eVにSiと結合したSiのピークが確認された。

[0038] したがって、窒素ドーパ-SiC薄膜中には、Si-C結合が含まれて(面積強度比からSi-CはSi-Siの4/3倍存在)いることが確認できた。

(窒素ドーパ-SiC薄膜の物理特性)

<光学ギャップ値>

UV吸収分光測定 (JASCO Corporation, V-670、自動絶対反射率測定ユニット, ARMN-735) により窒素ドーパ a-SiC 薄膜の光学ギャップ (E_{og}) 値の測定を行った。得られた透過、反射スペクトルから Tau_{c} plot を作成し、x 軸との交点から E_{og} 値の算出を行った (図3)。

[0039] すなわち図3は、ガラス基板上に窒素ドーパ a-SiC を10分間成膜し、紫外可視吸光光度計 V-670 (JASCO Co., Ltd.) (日本分光) によって測定を行った。

[0040] まず、薄膜の吸光係数を計測するために透過スペクトルを (光エネルギーで 0.6~4 eV の範囲) 測定し、続いて、薄膜表面での反射の割合を算出して吸収スペクトルに含まれて反射の割合を差し引く (Tau_{c} の式の $1-R$ の部分) ために、反射スペクトルを計測した。得られた、2つのスペクトルの透過率 T と反射率 R を Tau_{c} の式 (d は薄膜の厚み)

$$\alpha = -\ln(T/(1-R)) \times 10^8/d$$

に代入して α を計算し、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ を縦軸に、横軸に波長を光のエネルギーに変換して図示した。得られたプロットの外挿線と横軸との交点が光学ギャップ値である。その結果、1.80 eV という、結晶性 Si の 1.14 eV と比較して約 1.58 倍の光学ギャップを確認することができた。よって作製した窒素ドーパ a-SiC 薄膜は結晶性 Si よりもワイドバンドギャップな半導体であることが確認できた。

(電気化学測定)

1) 使用した装置

全ての電気化学測定 (リニアスイープボルタンメトリー; LSV) は3電極セルを使用して行った。対極 (CE) に白金ワイヤ、参照極 (RE) に Ag/AgCl (sat. KCl) 電極、作用極 (WE) には窒素ドーパ a-SiC 薄膜を使用した。作用極と電解質溶液の接触面積 (電極面積) は、Oリングを使用して 0.1 cm^2 とした。電気化学測定装置には、ポテンショ/ガルバノスタット (Hokuto Denko Corporation, HZ-3000 system) を使用した。全ての測定には $0.2 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液を使用した。

2) 整流作用の測定

窒素ドーパ α -SiC薄膜電極の0.2M NaH₂PO₄水溶液中での水の電気分解に対するボルタモグラム(走査速度 5 mV s⁻¹)を図4に示す。図4の左下部分に水素発生電流が観測される。一方、n型半導体は正孔が少ないので溶液中の還元体(水)と酸化反応を起こすことはない。したがって図の右上で酸素発生電流は観測されていない。すなわち、窒素ドーパ α -SiC薄膜電極では、水電解反応に対して、水素発生に由来する還元電流のみ示し、酸素発生に由来する酸化電流は観測されないという、n型半導体電極特有の整流作用を示すことが確認できた。

3) 光電流の測定

0.2M NaH₂PO₄水溶液を電解液として、窒素ドーパ α -SiC薄膜を電極として組み込んだ光電気化学セルを用いて、窒素ドーパ α -SiC薄膜の光励起応答電流(光電流)の評価を行った(図6)。

[0041] 図6においては、窒素ドーパ α -SiC薄膜を、0.2Mリン酸二水素ナトリウム溶液に浸漬し、電極表面に紫外光を照射(ウシオ電機: Spot Cure SP-9 キセノンランプ、光量10%)しながら、電位を卑電位から貴電位に(-1.5V~6.0V (vs. Ag|AgCl)) 走査速度5 mV s⁻¹の速度で電位走査し、電流-電位曲線を観測した。紫外光照射なしの条件でも電位を卑電位から貴電位に(-1.5V~6.0V (vs. Ag|AgCl)) 走査速度5 mV s⁻¹の速度で電位走査し、電流-電位曲線を観測した。

[0042] 紫外光照射なしでは、窒素ドーパ α -SiC薄膜はn型半導体性を示すため、貴電位側への電位走査(5 mV/s)では応答電流は観測されていない。(光励起なしなので、結果としては、図4の整流作用の測定で得られたものと同様)これに対して、紫外光照射下では、貴電位側に電位走査すると応答電流が観測され、6V vs. Ag|AgClの電位において、27 μ A cm⁻²程度の光電流を示している。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明では、n型半導体性を示すアモルファスシリコンカーバイドの作製

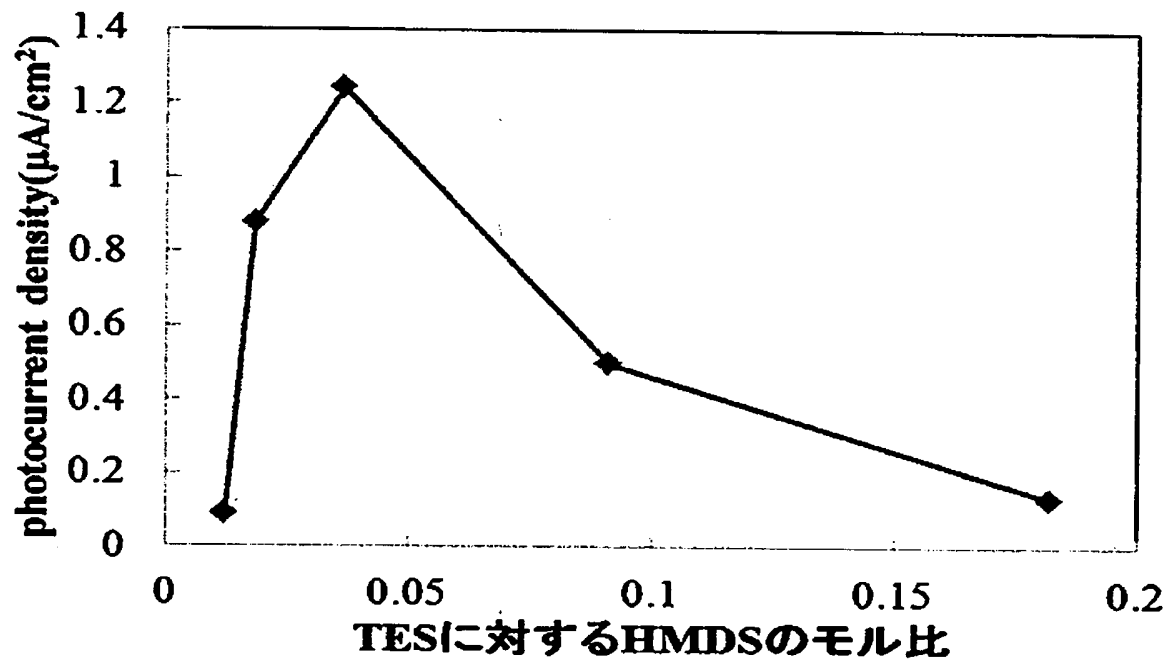
手法の構築と、太陽電池等へ適用可能な、高いキャリア密度・キャリア移動度を示す n 型アモルファスシリコンカーバイド半導体として有用である。

請求の範囲

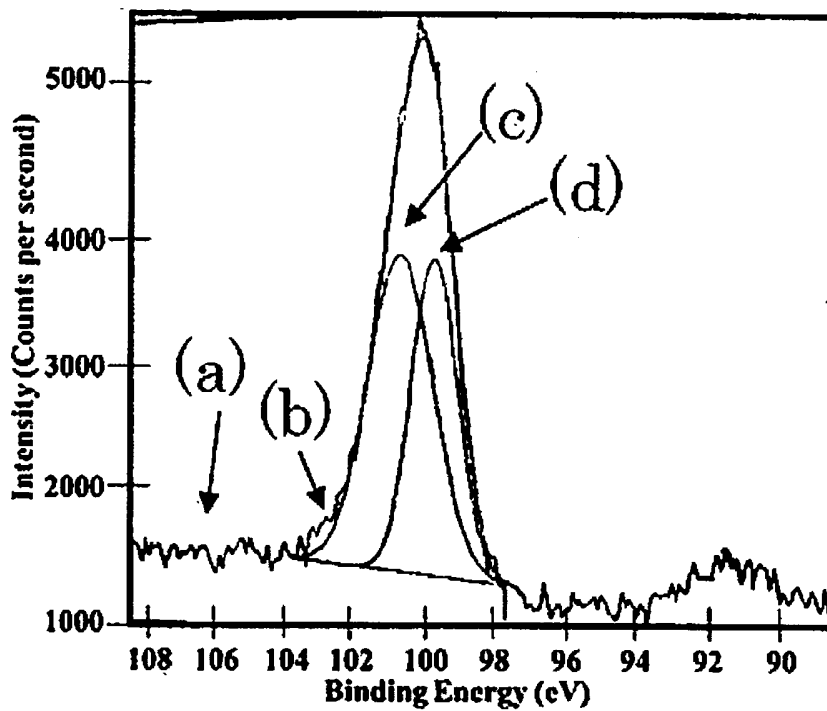
- [請求項1] 珪素、炭素及び窒素を有効成分とし、前記珪素と前記炭素の原子数比が1対3～5であり、前記珪素と前記炭素の合計原子数に対して前記窒素の原子数が1～5%であることを特徴とする窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体。
- [請求項2] 珪素と炭素の原子数比が1対4.5～4.9であり、前記珪素と前記炭素の合計原子数に対して窒素の原子数が1～2%であることを特徴とする請求項1記載の窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体。
- [請求項3] 常温～80℃で常圧下に液体であるアルキルシラン化合物及びアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物と、常温～80℃で常圧下に液体であるシラザン化合物とを原料とし、プラズマCVD法により、請求項1又は2記載の窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体を基板上に薄膜として形成することを特徴とするn型半導体素子の製造方法。
- [請求項4] シラン化合物に対して、シラザン化合物を0.1～10モル%用いることを特徴とする請求項3記載のn型半導体素子の製造方法。
- [請求項5] シラン化合物が、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、テトラプロピルシラン、テトラブチルシラン及びテトラエトキシシランから選ばれる少なくとも1種であり、シラザン化合物が、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン、1,1,1,3,3,3-ヘキサエチルジシラザン、トリス(トリメチルシリル)アミン及びビス(トリメチルシリル)メチルアミンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3又は4記載のn型半導体素子の製造方法。
- [請求項6] テトラエチルシランに対して、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザンを2～6モル%用いることを特徴とする請求項5記載のn型半導体素子の製造方法。
- [請求項7] 常温～80℃で常圧下に液体であるアルキルシラン化合物及びアル

コキシシラン化合物から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物と、常温～80℃で常圧下に液体であるシラザン化合物とを原料とし、前記シラン化合物に対して、前記シラザン化合物を0.1～10モル%用いて、プラズマCVD法により、窒素がドーピングされたアモルファスシリコンカーバイドよりなるn型半導体を基板上に薄膜として形成することを特徴とするn型半導体素子の製造方法。

[図1]



[図2]



N ドープ SiC の XPS スペクトル Si 2p ピークの詳細解析結果

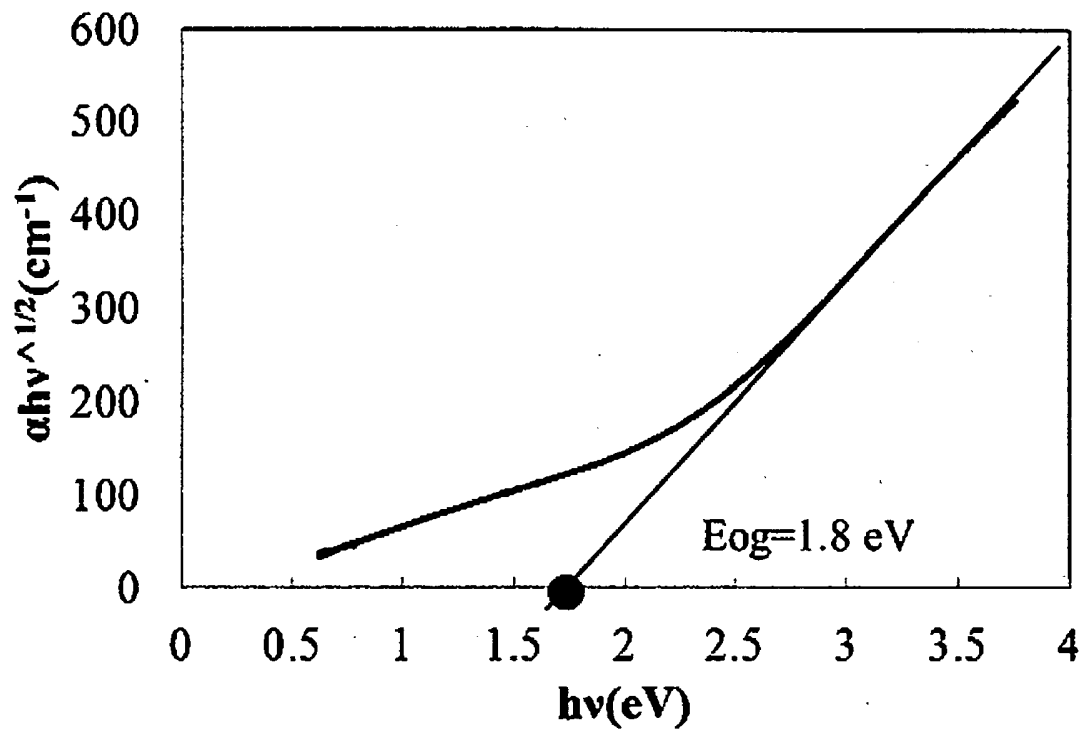
(a) 実測のスペクトル波形

(b) Gaussian 関数によるフィッティング結果 ((c)と(d)の和)

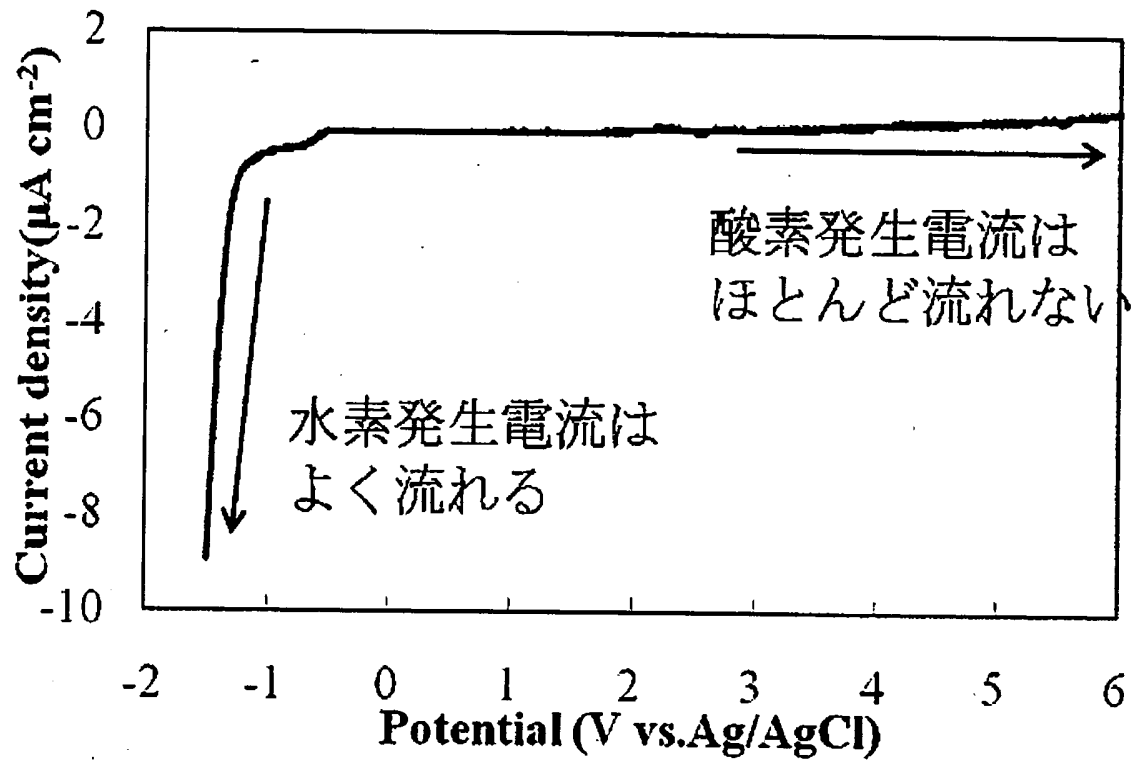
(c) ピーク分離後の C と結合した Si 2p ピーク

(d) ピーク分離後の Si と結合した Si 2p ピーク

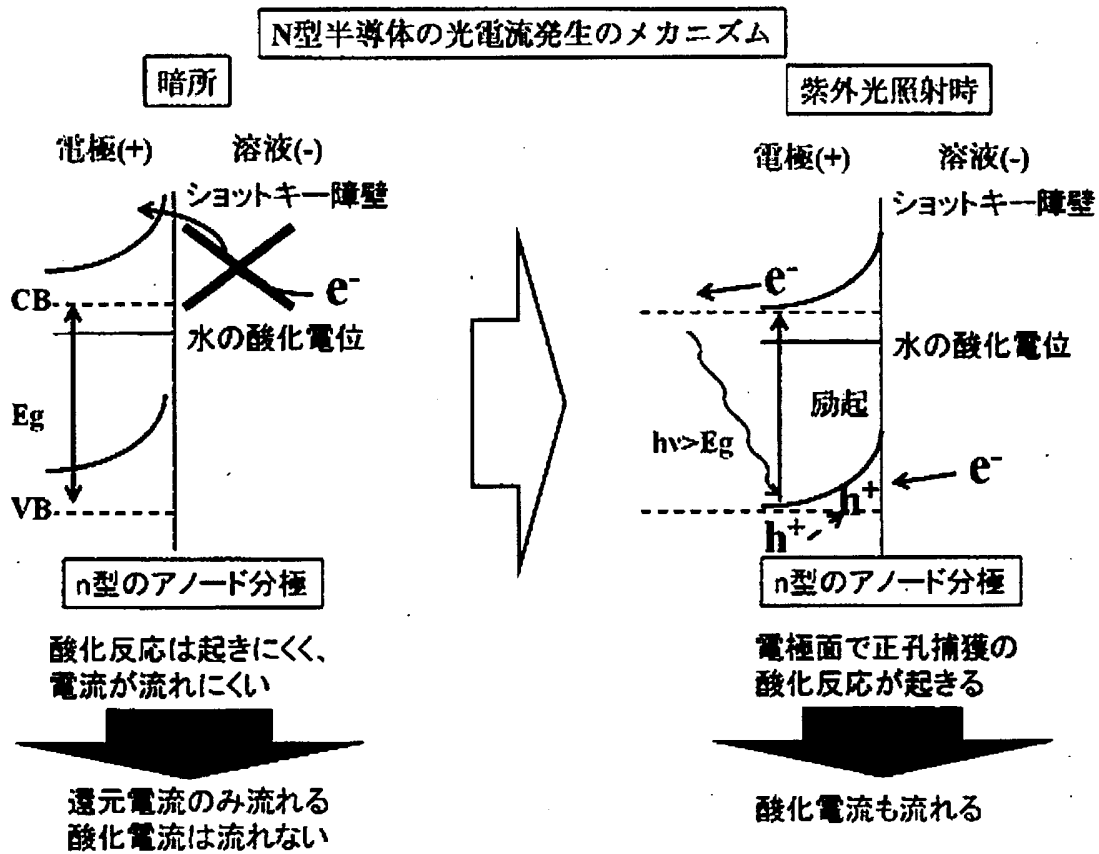
[図3]



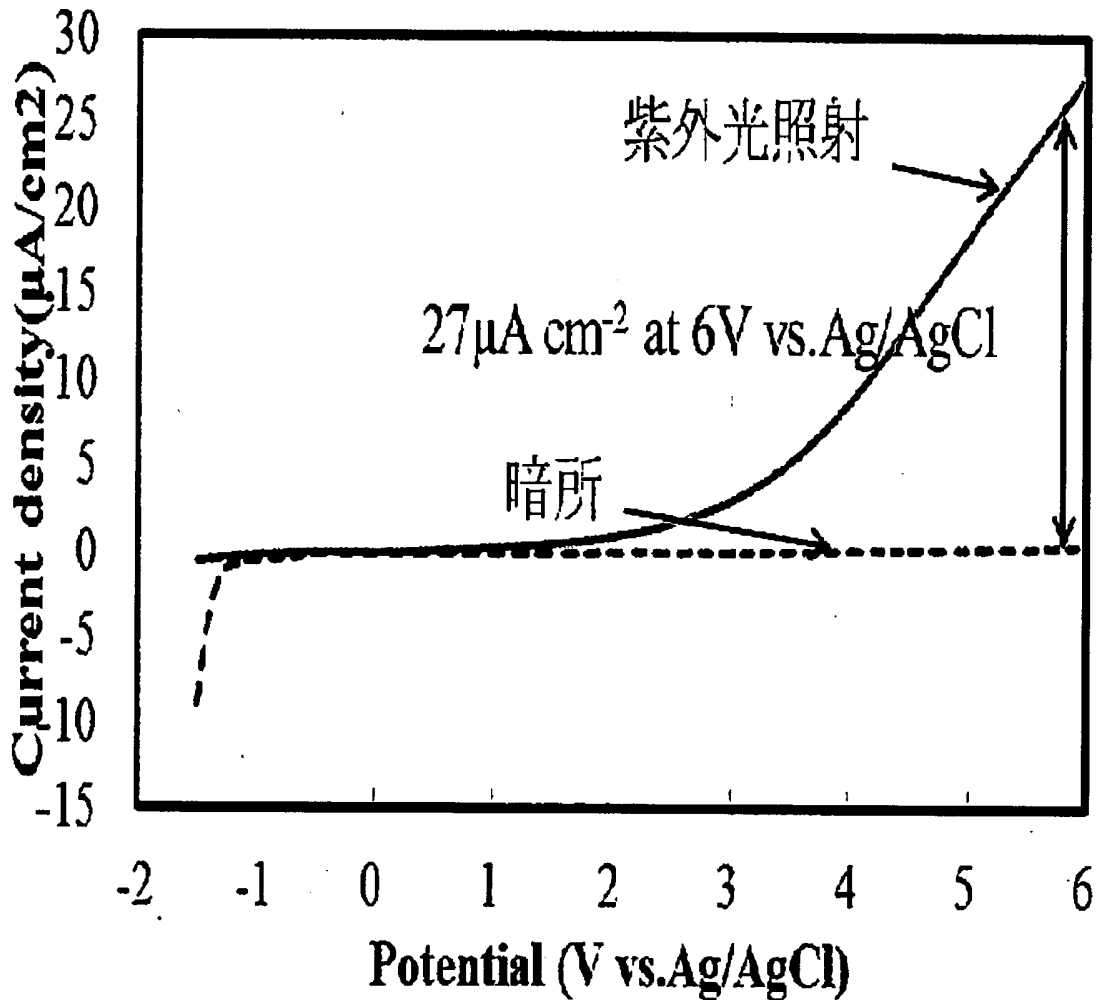
[図4]



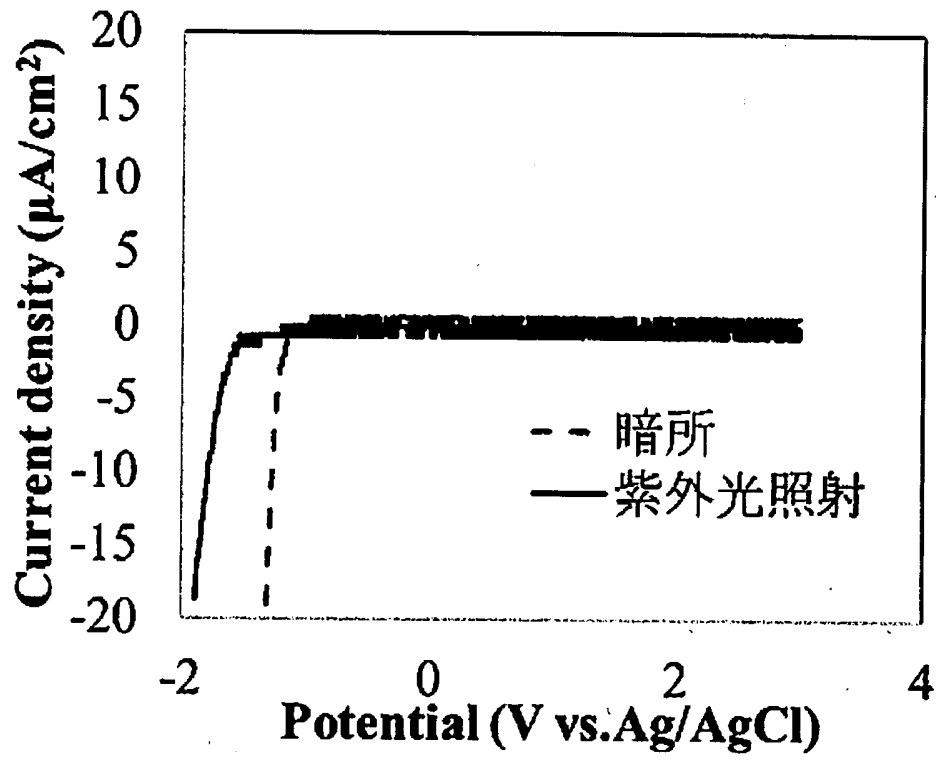
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/007029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/205(2006.01) i, C23C16/42(2006.01) i

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)
H01L21/205, C23C16/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Science Direct, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kosuke YOSHINAGA, Koichi KURIYAMA, Ryosuke KUWAHARA, Hiroshi TARUKINO, Kensuke HONDA, "Plasma CVD-ho ni yoru Chisso o Dope shita Amorphous Silicon Carbide Handotai Usumaku no Sakusei to sono Butsuri · Kagaku Tokusei", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 11 March 2011 (11.03.2011), vol.91st, no.3, 967	1-7
A	M.N.P.Carreno, I.Pereyra, H.E.M.Peres, N-type doping in PECVD a-Sil-xCx:H obtained under 'starving plasma' condition, Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, Vol.227-230, 483-487	1-7
A	J Safrankova, J Huran, I Hotovy, A P Kobzev, S A Korenev, Characterization of nitrogen-doped amorphous silicon carbide thin films, Vacuum, 1998, Vol.51, No.2,165-167	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 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
15 November, 2012 (15.11.12)Date of mailing of the international search report
27 November, 2012 (27.11.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/007029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-033419 A (Dodensei Muki Kagobutsu Gijutsu Kenkyu Kumiai), 13 February 1987 (13.02.1987), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 63-081436 A (Kyocera Corp.), 12 April 1988 (12.04.1988), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 07-054150 A (Zexel Corp.), 28 February 1995 (28.02.1995), entire text; all drawings & US 5616374 A & US 5843571 A & US 6001480 A & DE 4420262 A & DE 4420262 A1 & KR 10-0134942 B	1-7
A	JP 08-032104 A (Canon Inc.), 02 February 1996 (02.02.1996), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2007-221165 A (Tokyo Electron Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), entire text; all drawings & JP 2003-179054 A	1-7
A	JP 2010-519773 A (Sixtron Advanced Materials, Inc.), 03 June 2010 (03.06.2010), entire text; all drawings & US 2010/0129994 A1 & EP 2122007 A & WO 2008/104059 A1 & CA 2670809 A & KR 10-2009-0121361 A & CN 101675180 A & AU 2008221198 A & TW 200842950 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/205 (2006.01) i, C23C16/42 (2006.01) i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/205, C23C16/42		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) Science Direct JSTPlus (JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	吉永浩亮, 栗山孝一, 桑原遼輔, 楯木野宏, 本多謙介, プラズマ CVD 法による窒素をドープしたアモルファルスシリコンカーバイド半導体薄膜の作製とその物理・化学特性, 日本化学会講演予稿集, 2011.03.11, Vol.91st No.3, 967	1-7
A	M.N.P.Carreno, I.Pereyra, H.E.M.Peres, N-type doping in PECVD a-Si1-xCx:H obtained under 'starving plasma' condition, Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, Vol.227-230, 483-487	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.11.2012	国際調査報告の発送日 27.11.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大塚 徹 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4 R 3949

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	J Safrankova, J Huran, I Hotovy, A P Kobzev, S A Korenev, Characterization of nitrogen-doped amorphous silicon carbide thin films, Vacuum, 1998, Vol.51, No.2, 165-167	1-7
A	JP 62-033419 A (導電性無機化合物技術研究組合) 1987.02.13, 全 文、全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 63-081436 A (京セラ株式会社) 1988.04.12, 全文、全図 (ファ ミリーなし)	1-7
A	JP 07-054150 A (株式会社ゼクセル) 1995.02.28, 全文、全図 & US 5616374 A & US 5843571 A & US 6001480 A & DE 4420262 A & DE 4420262 A1 & KR 10-0134942 B	1-7
A	JP 08-032104 A (キャノン株式会社) 1996.02.02, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-7
A	JP 2007-221165 A (東京エレクトロン株式会社) 2007.08.30, 全文、 全図 & JP 2003-179054 A	1-7
A	JP 2010-519773 A (シクストン アドヴァンスト マテリアルズ イ ンコーポレイテッド) 2010.06.03, 全文、全図 & US 2010/0129994 A1 & EP 2122007 A & WO 2008/104059 A1 & CA 2670809 A & KR 10-2009-0121361 A & CN 101675180 A & AU 2008221198 A & TW 200842950 A	1-7