

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5476157号
(P5476157)

(45) 発行日 平成26年4月23日 (2014. 4. 23)

(24) 登録日 平成26年2月14日 (2014. 2. 14)

(51) Int. Cl. F I
 C O 1 B 33/40 (2006. 01) C O 1 B 33/40
 H O 1 L 21/28 (2006. 01) H O 1 L 21/28 3 O 1 B
 H O 1 L 29/868 (2006. 01) H O 1 L 29/91 F
 H O 1 L 29/861 (2006. 01)

請求項の数 10 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-41036 (P2010-41036)	(73) 特許権者	504147254 国立大学法人愛媛大学 愛媛県松山市道後樋又10番13号
(22) 出願日	平成22年2月25日 (2010. 2. 25)	(73) 特許権者	301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(65) 公開番号	特開2011-173777 (P2011-173777A)	(74) 代理人	100087480 弁理士 片山 修平
(43) 公開日	平成23年9月8日 (2011. 9. 8)	(74) 代理人	100137615 弁理士 横山 照夫
審査請求日	平成25年2月21日 (2013. 2. 21)	(72) 発明者	佐藤 久子 愛媛県松山市文京町2番5号 国立大学法人愛媛大学大学院理工学研究科内
特許法第30条第1項適用 刊行物名 第53回粘土科学討論会 講演要旨集 発行所 日本粘土学会 第53回粘土科学討論会実行委員会 発行日 平成21年9月10日			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P型半導体材料およびその製造方法並びに半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に形成された半導体層に含まれるP型半導体材料であって、

LiおよびMgを含む複合層と水分子層とを備えるヘクトライトを水中に分散することにより剥離させ、キャスト法またはラングミュア-プロジェクト法により前記基板上に前記複合層の表面が露出するように形成され、脱水処理されたヘクトライト層を有し、

前記複合層の表面に酸素が吸着されていることを特徴とするP型半導体材料。

【請求項2】

前記ヘクトライト層の構造式は、EをNa、LiおよびCaのいずれかの交換性陽イオンとし、 $0 < m < 2$ であるとき

$E_{0.33} (Mg_{2.67} Li_{0.33}) Si_4 O_{10} (OH)_{2-m} (F)_m$ であることを特徴とする請求項1記載のP型半導体材料。

【請求項3】

前記複合層の表面には、Li-O-Mg結合に酸素が吸着することによりホールが生成されていることを特徴とする請求項1または2記載のP型半導体材料。

【請求項4】

LiおよびMgを含む複合層と水分子層とを備えるヘクトライトを水中に分散することにより剥離させ、キャスト法またはラングミュア-プロジェクト法により基板上に前記複合層の表面が露出するようにヘクトライト層を形成する工程と、

前記基板上に形成された前記ヘクトライト層を脱水処理する工程と、

前記複合層の表面に酸素を吸着させる工程と、
を含むことを特徴とするP型半導体材料の製造方法。

【請求項5】

前記酸素を吸着させる工程は、前記複合層の表面に酸化剤を供給する工程であることを特徴とする請求項4記載のP型半導体材料の製造方法。

【請求項6】

前記複合層の表面上に、前記複合層の表面に水が付着することを抑制する保護膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項4または5記載のP型半導体材料の製造方法。

【請求項7】

基板と、

前記基板上に形成された請求項1から3のいずれか一項記載のP型半導体材料を含む前記半導体層と、

前記半導体層に接し、前記基板上に離間して設けられた2つの電極と、
を具備することを特徴とする半導体装置。

【請求項8】

前記半導体層は、前記P型半導体材料であることを特徴とする請求項7記載の半導体装置。

【請求項9】

前記半導体層は、N型半導体材料を含むことを特徴とする請求項7記載の半導体装置。

【請求項10】

前記複合層の表面を覆う保護膜を具備することを特徴とする請求項7から9のいずれか一項記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、P型半導体材料およびその製造方法並びに半導体装置に関し、特にヘクトライトを含むP型半導体材料およびその製造方法並びに半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

粘土鉱物は、自然界に豊富な材料であり、安価である。また、製造時にシリコンのように多大なエネルギーを用いた還元工程が不要である。さらに、人体に無害であり、自然環境汚染の問題もない。さらに、薄膜形成が容易である。このため、粘土鉱物を半導体材料として用いることが試みられている。例えば、非特許文献1には、層状無機酸化物であるペロブスカイト型ニオブ酸ナノシートをN型半導体材料として用いることができること記載されている。非特許文献2には、人工粘土であるZn(II)サポナイトをP型半導体材料として用いることができることが記載されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】J. Phys. Chem. C2700, 111, 12827-12833

【非特許文献2】Applied Physics Express 1 (2008) 035001

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、非特許文献2に記載されているZn(II)サポナイトは、P型半導体材料として使用できるものの、抵抗値が高く、流れる電流が小さい。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、抵抗値が低いP型半導体材料およびその製造方法並びに半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0006】

本発明は、基板上に形成された半導体層に含まれるP型半導体材料であって、LiおよびMgを含む複合層と水分子層とを備えるヘクトライトを水中に分散することにより剥離させ、キャスト法またはラングミュア-プロジェクト法により前記基板上に前記複合層の表面が露出するように形成され、脱水処理されたヘクトライト層を有し、前記複合層の表面に酸素が吸着されていることを特徴とするP型半導体材料である。本発明によれば、抵抗値が低いP型半導体材料を提供することができる。

【0007】

上記構成において、前記ヘクトライト層の構造式は、EをNa、LiおよびCaのいずれかの交換性陽イオンとし、 $0 < m < 2$ であるとき $E_{0.33} (Mg_{2.67} Li_{0.33}) Si_4 O_{10} (OH)_2 - m (F)_m$ である構成とすることができる。また、前記複合層の表面には、Li-O-Mg結合に酸素が吸着することによりホールが生成されている構成とすることができる。

10

【0008】

本発明は、LiおよびMgを含む複合層と水分子層とを備えるヘクトライトを水中に分散することにより剥離させ、キャスト法またはラングミュア-プロジェクト法により基板上に前記複合層の表面が露出するようにヘクトライト層を形成する工程と、前記基板上に形成された前記ヘクトライト層を脱水処理する工程と、前記複合層の表面に酸素を吸着させる工程と、を含むことを特徴とするP型半導体材料の製造方法である。本発明によれば、抵抗値が低いP型半導体材料を製造することができる。

20

【0009】

上記構成において、前記酸素を吸着させる工程は、前記複合層の表面に酸化剤を供給する工程である構成とすることができる。さらに、上記構成において、前記複合層の表面上に、前記複合層の表面に水が付着することを抑制する保護膜を形成する工程を含む構成とすることができる。

【0010】

本発明は、基板と、前記基板上に形成された上記P型半導体材料を含む前記半導体層と、前記半導体層に接し、前記基板上に離間して設けられた2つの電極と、を具備することを特徴とする半導体装置である。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、抵抗値が低いP型半導体材料およびその製造方法並びに半導体装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、スメクタイトの結晶構造の例を示す模式図である。

【図2】図2(a)から図2(d)は、P型半導体材料の製造方法を示した断面図である。

【図3】図3は、実施例1に係る半導体材料の電気伝導特性を示す図である。

【図4】図4は、酸素分圧を変化させたときの電流値を示す図である。

40

【図5】図5は、実施例2に係るダイオードの断面図である。

【図6】図6は、実施例2に係るダイオードの電気伝導特性を示す図である。

【図7】図7は、実施例2に係るダイオードに光を照射および遮断したときの電流を示す図である。

【図8】図8は、実施例3に係るダイオードの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

まず、本発明の特徴であるヘクトライトについて説明する。ヘクトライトは、粘土鉱物であるスメクタイトの一種である。図1は、スメクタイトの結晶構造の例を示す模式図である。 $(Si, Al)O_4$ 四面体シート56を MO_6 八面体シート(M: Mg, Fe, A

50

1 など) 5 4 が挟む構造を有する 2 : 1 型と呼ばれる複合層 5 0 を形成している。八面体シート 5 4 には、陽イオンの入るサイトが 3 つあり、 Mg^{2+} や Fe^{2+} などの 2 価の陽イオンはこの 3 つのサイト全てを占めるが、 Al^{3+} などの 3 価の陽イオンは 3 つのサイトのうち 2 つだけを占めることになる。前者を 3 八面体型、後者を 2 八面体型と分類している。スメクタイトは、2 八面体型または 3 八面体型の 2 : 1 層状ケイ酸塩であり、複合層 5 0 と水分子層 5 2 とが積層した構造を有している。水分子層 5 2 は水分子 5 8 と水分子 5 8 に囲まれた交換性陽イオン 6 0 とからなる。ヘクトライトは、八面体シート 5 4 の一部が Mg および Li に置換されている。ヘクトライトの構造式は、例えば $E_{0.33}(Mg_{2.67}Li_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (これは理想化学組成) である。ここで、 E は交換性陽イオンであり、例えば Na 、 Li または Ca がある。 OH が一部または全て F に置換されている場合もある。例えば、 OH が全部 F に置換された場合、構造式は、例えば、 $E_{0.33}(Mg_{2.67}Li_{0.33})Si_4O_{10}(F)_2 \cdot nH_2O$ となる。

10

【0014】

ヘクトライトが P 型半導体材料として優れている理由について説明する。水分子層 5 2 から剥離されたヘクトライトは、表面に $-Li-O-Mg-$ の結合を有している。そこで、表面に酸素が供給されると、以下の反応が生じると考えられる。



これにより、ホールが生成される。

例えば、Phys. Rev. B (1997) Vol. 55, p2413 には、 $Li(I)$ をドーブした MgO が酸素処理により P 型半導体となることが記載されており、ヘクトライトの表面でも同様の現象が生じていると考えられる。

20

【0015】

上記原理に基づいた実施例について以下に説明する。

【実施例 1】

【0016】

実施例 1 は、P 型半導体材料の例である。図 2 (a) から図 2 (d) は、P 型半導体材料の製造方法を示した断面図である。図 2 (a) のように、キャスト法を用い水中に分散して剥離したヘクトライト層 1 2 をガラス基板 1 0 上に形成する。ガラス基板 1 0 の大きさは約 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ であり、ヘクトライト層 1 2 は $2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ で形成した。用いたヘクトライトは、合成ヘクトライト (ラポナイト RD、Laport社製) であり、構造式は $(Na_{0.35})(Mg_{1.75}Li_{0.15})Si_4O_{10}(OH)_2$ である。

30

【0017】

図 2 (b) のように、ヘクトライト層 1 2 を 120°C で真空乾燥する。これにより、ヘクトライト層 1 2 が脱水処理される。脱水処理後のヘクトライト層 1 2 の膜厚は $5 \sim 10\ \mu\text{m}$ である。脱水処理を行うのは、水分が含まれていると、交換性陽イオンが寄与した電気伝導が生じてしまうためである。

【0018】

図 2 (c) のように、ヘクトライト層 1 2 の両端に Au を蒸着し、電極 1 4 を形成する。図 2 (d) のように、ヘクトライト層 1 2 に表面 1 5 に酸素を供給する。

40

【0019】

図 3 は、実施例 1 に係る半導体材料の電気伝導特性を示す図である。黒丸および黒四角は図 2 (d) のヘクトライト層 1 2 に対し電極 1 4 間に電圧を印加し電流値を測定した結果を示している。実線は、温度が 100°C において真空中でヘクトライト層 1 2 の電気伝導を測定した結果を繋いだ線を示す。点線は、温度が 100°C において酸素 O_2 中でヘクトライト層 1 2 の電気伝導を測定した結果を繋いだ線を示す。破線は、室温において酸素 O_2 中でヘクトライト層 1 2 の電気伝導を測定した結果を繋いだ線を示す。真空中では、ヘクトライト層 1 2 は電気伝導性を有していない。一方、酸素雰囲気中ではヘクトライト層 1 2 はオーミック特性を有している。図 3 の電流は、非特許文献 2 の図 2 に記載されてい

50

るZn(II)サポナイトの電流より約10倍大きい。すなわち、ヘクトライトを用いることによりサポナイトに比べ抵抗率を約1/10することができる。

【0020】

図4は、酸素分圧を変化させたときの電流値を示す図である。図2(d)のヘクトライト層12に対し電極14間に5Vの電圧を印加し、電流値を測定した結果である。温度は室温である。時間とともに、1気圧の酸素雰囲気、酸素を排気し酸素分圧を65%、33%、0.8%、ほぼ真空状態と変化させている。1気圧の酸素雰囲気、酸素分圧が65%、33%、0.8%、ほぼ真空状態に応じ、電流値が減少している。このように、ヘクトライト層12の表面に供給される酸素の量に応じ、電流値が変化する。

【0021】

実施例1によれば、ヘクトライト層12は、LiおよびMgを含み、脱水処理され、表面15に酸素が吸着されることによりホールが供給されたヘクトライトを有する。これにより、抵抗率を非特許文献2のサポナイトに比べ約1/10とすることができる。また、ヘクトライトはサポナイトに比べ剥離性がよい。さらに、ヘクトライトはサポナイトに比べ透明性がよい。

【0022】

ヘクトライトの酸素が供給される表面15は水中に分散することにより剥離された表面であることが好ましい。これにより、表面15が水分子層で剥離された表面となる。よって、-Li-O-Mg-に酸素が供給され、ホールが生成されやすくなる。

【0023】

また、図2(b)のように、LiおよびMgを含むヘクトライトを脱水処理する。図2(d)のように、ヘクトライトの表面に酸素を供給する。その後、ヘクトライトの表面が還元されないように、ヘクトライトを酸素雰囲気のパッケージ内に実装する。または、実施例3で説明するようにヘクトライト表面を保護膜で覆う。これにより、Li-O-Mg結合に酸素が供給されることにより生成したホールは消滅することなく、ヘクトライト層12は、P型半導体材料として維持することができる。

【0024】

さらに、図2(a)のように、ヘクトライトを水分子層から剥離し、ヘクトライトの表面15を露出させることにより、前述のように、ホールが生成されやすくなる。

【0025】

実施例1では、図2(a)において、水中に分散することにより剥離したヘクトライト層12をガラス基板10上に形成する方法としてキャスト法を用いたが、例えば非特許文献1に記載されているようなラングミュア-プロジェクト法を用いてもよい。また、剥離した表面に酸素が吸着可能であれば、薄膜でなくてもよい。さらに、図2(b)において、脱水処理の方法として真空乾燥を用いたが、例えば、通常の乾燥機(例えばスクリーコンベアまたはドラムドライヤーなど)を用い低湿度の不活性ガスもしくはドライエアを充填させる方法、公知の乾燥機または有機溶剤に置換してから減圧乾燥などにより水成分及び有機成分とを放出させる方法を用いてもよい。図2(d)において、表面15にホールを供給する方法として、酸素雰囲気に曝す方法を用いたが、例えば酸化セリウム(CeO₂)、硫酸第二セリウム(Ce(SO₄)₂)、Ce-Zr複合酸化物(CeO₂-ZrO₂)等の酸化能を有する酸化剤に曝してもよい。

【実施例2】

【0026】

実施例2は、実施例1のヘクトライト層を用いたPNダイオードの例である。図5は、実施例2に係るダイオードの断面図である。図5のように、ガラス基板10上にニオブ酸層20が形成されている。ニオブ酸層20に少なくとも一部が重なるようにヘクトライト層22が形成されている。ニオブ酸層20にカソード電極25、ヘクトライト層22にアノード電極24が形成されている。ニオブ酸層20は、非特許文献1の方法で形成したペロブスカイト型ニオブ酸ナノシートであり、N型半導体材料である。ヘクトライト層22は、実施例1のヘクトライト層12と同様に形成された層である。アノード電極24およ

10

20

30

40

50

びカソード電極 25 は Au で形成されている。

【0027】

図6は、実施例2に係るダイオードの電気伝導特性を示す図である。室温および酸素雰囲気中において、アノード電極24に対しカソード電極25に電圧を印加し、電流を測定した。丸は測定点を示し、実線は近似曲線である。図6のように、電流電圧特性はダイオード特性を有している。

【0028】

図7は、実施例2に係るダイオードに光を照射および遮断したときの電流を示す図である。室温および酸素雰囲気中において、アノード電極24とカソード電極25間の電圧を0Vとし、時間に対しダイオードに光を照射および遮断したときのアノード電極24とカソード電極25間の電流を示している。図7のように、光を遮断している間は電流が流れないが、光を照射すると電流が流れている。このように、光起電力が生じていることがわかる。

【0029】

以上のように、ヘクトライト層22をN型半導体材料と接触させることによりPN接合を形成することができる。実施例2では、N型半導体材料としてニオブ酸層20を用いたが、その他のN型半導体材料でもよい。

【実施例3】

【0030】

実施例3は、保護膜を形成する例である。図8は、実施例3に係るダイオードの断面図である。図2(d)のように、ヘクトライト層22の表面に酸素が吸着することによりホールを供給した後(または、表面に酸化剤を供給した後)、図8(a)のように、ヘクトライト層22上に保護膜28を設ける。保護膜28は、ヘクトライト層22の表面に水が吸着して、表面でイオン伝導を起こすことを抑制する。これにより、ヘクトライト層22の表面にホールが生成された状態を維持することができる。保護膜28としては、ヘクトライト層22への水分子の浸透を防ぐものであれば特に限定されるものではなく、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル、メラミン樹脂、オキセタン化合物等の熱硬化性樹脂、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等のエチレン性不飽和基を有する光硬化性樹脂、更にポリエチレンテレフタレート、脂肪族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなる重合体フィルムを用いることができる。

【0031】

実施例1に係る半導体材料は、実施例2および実施例3のように、半導体装置に用いることができる。実施例1に係る半導体材料は、例えば、実施例2および実施例3のようにPNダイオードとすることができる。また、図6で示したように、PN接合を用いた太陽電池またはフォトダイオードに用いることができる。さらに、図4のように、酸素センサーに用いることができる。さらに、バイポーラトランジスタまたはFET(Field Effect Transistor)等のトランジスタに用いることもできる。このように、P型半導体材料を用いる半導体装置に、実施例1に係る半導体材料を用いることができる。なお、実施例1に係る半導体材料を酸素センサーに用いる場合、保護膜28を設けると酸素が半導体材料に達しなくなるため、保護膜28は設けないことが好ましい。

【0032】

以上、発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【符号の説明】

【0033】

10	基板
12、22	ヘクトライト層
14	電極

10

20

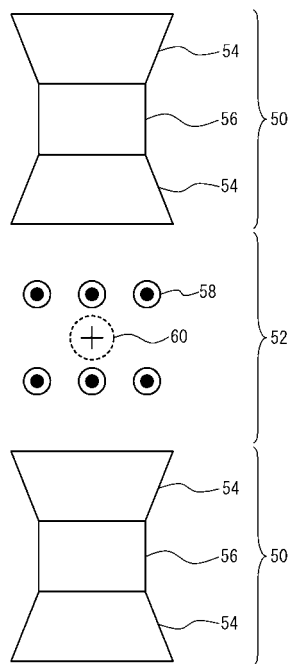
30

40

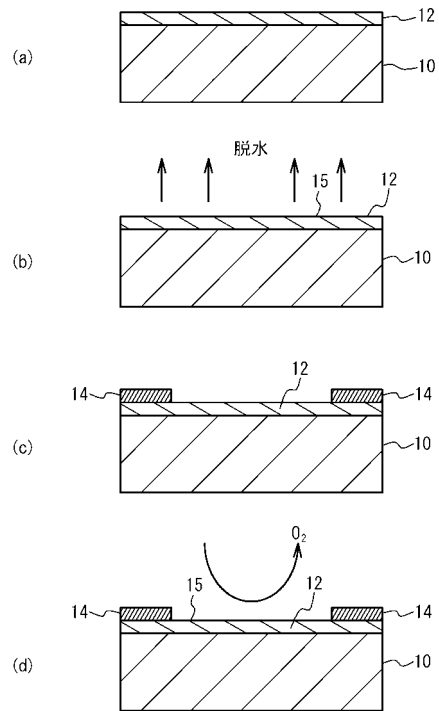
50

- 1 5 表面
- 2 0 ニオブ酸層
- 2 4 アノード電極
- 2 5 カソード電極
- 2 8 保護膜

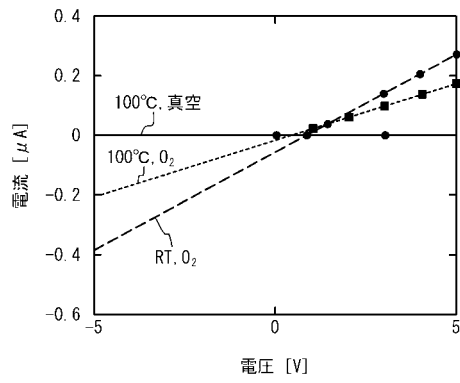
【 図 1 】



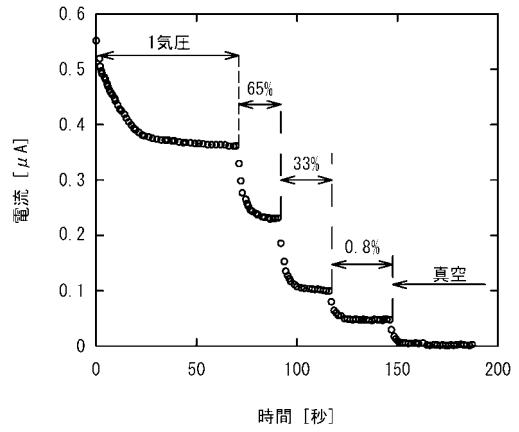
【 図 2 】



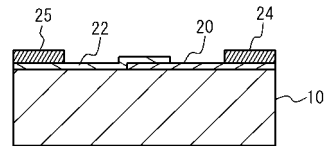
【図3】



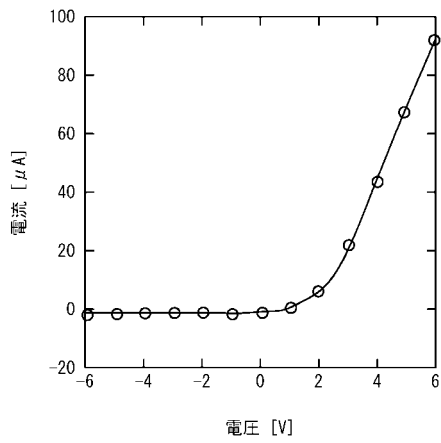
【図4】



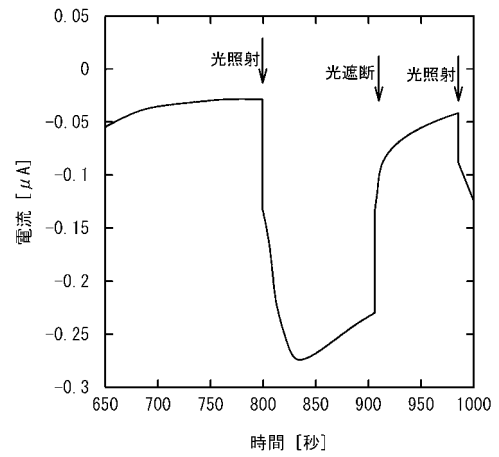
【図5】



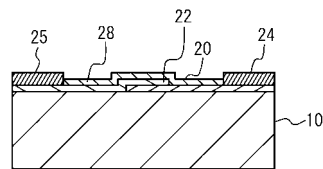
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- (72)発明者 田村 堅志
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 山岸 皓彦
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開2008-235238(JP,A)
特開平09-031118(JP,A)
特開平09-053185(JP,A)
特表2007-533090(JP,A)
P. KOMADEL et al., Dissolution of hectorite in inorganic acids, Clays and Clay Minerals, 1996, Vol.44, No.2, pp.228-236

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B33/20-39/54
H01L21/28
H01L29/861
H01L29/868
CAplus/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
Science Direct
Cinii