

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5626896号
(P5626896)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 33/02 (2006.01) C O 1 B 33/02 Z

請求項の数 2 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-91814 (P2011-91814) (22) 出願日 平成23年4月18日 (2011.4.18) (65) 公開番号 特開2012-224488 (P2012-224488A) (43) 公開日 平成24年11月15日 (2012.11.15) 審査請求日 平成26年1月23日 (2014.1.23)</p> <p>(出願人による申告) 平成22年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー技術研究開発 革新的太陽光発電技術研究開発 (革新型太陽電池国際拠点整備事業)、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 304019399 国立大学法人岐阜大学 岐阜県岐阜市柳戸1番1 (74) 代理人 110000659 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所 (72) 発明者 野々村 修一 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内 (72) 発明者 久米 徹二 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内 (72) 発明者 伴 隆幸 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 S i クラスレートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S i クラスレートの製造方法であって、
 シリコンウエハとN a とを混合して650 以上の温度で加熱して、S i とN a とからなる化合物を生成する陽圧加熱処理工程と、
 前記陽圧加熱処理工程によって生成されたS i とN a とからなる前記化合物を、 10^{-2} Pa以下の陰圧下で300 以上450 以下の温度により1時間以上加熱する陰圧加熱処理工程と、
 を備えており、
 前記陽圧加熱処理工程が、0.5時間以上24時間以下の加熱時間で行われることを特徴とするS i クラスレートの製造方法。

10

【請求項2】

前記N a は、前記化合物を生成するために用いられる前記S i に対するモル比が、1.0よりも大きくなるように供給されることを特徴とする請求項1に記載のS i クラスレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンクラスレート(以下、S i クラスレートとも記載する)の製造方法に関する。特に、ナトリウム(以下、N a ととも記載する)を内包したII型のS i クラスレ

20

ートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

クラスレート（包接化合物）は、ホスト原子によって形成される三次元的な籠状の構造の中にゲスト原子が存在する化合物であって、従来の結晶構造物とは異なる特性を備えている。またクラスレートは、その三次元的な構造や内包されているゲスト原子の種類によってその特性が種々変化するために、超伝導体や熱電変換素子（熱電素子）への利用が期待されている。例えば引用文献1には、Baを含むSiクラスレートをブリッジマン法によって製造し、熱電素子として利用する技術が開示されている。

【0003】

クラスレートの中には、半導体としての特性であるバンドギャップ（価電子帯と伝導帯の間の禁制帯幅）を備えているものがある。バンドギャップを有するクラスレートの中には、種々の波長で発光する特性、或いは種々の波長の光を吸収する特性を示すものがあり、発光素子或いは光吸収素子としての利用が期待されている。引用文献2には、Baを含み且つSiの一部がAlによって置換されたSiクラスレートを、発光素子として用いる技術が開示されている。

【0004】

近年、半導体としての特性を備えているSiクラスレートの中で、Naを内包するSiクラスレートとして製造され、その後Naの一部または全部が除去されることで、Naの含有量が低減されたかあるいはNaが除去されたSiクラスレートが注目されている。例えば、Naの含有量が低減されているII型のSiクラスレートは、通常のダイヤモンド型シリコンよりもワイドギャップになっており、光吸収素子としての利用が期待されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-67425号公報

【特許文献2】特開2005-89243号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

これまで、Naを内包したSiクラスレートを製造するには、ダイヤモンド構造を有するシリコン粉末とナトリウム片とをアルゴン（以下、Arとも記載する）雰囲気中で熱処理した後に、陰圧加熱処理を行っていた。しかし、一方の原料であるシリコン粉末は、表面積が大きいために酸素や吸着した水分の影響を受けやすく、またもう一方のNaは水との反応性が非常に高いために、シリコン粉末が吸着した水との間でNaが反応してしまい、均質なクラスレートが生成されないという問題があった。このため従来は、Naを内包したSiクラスレートを安定して大量に製造することが困難であった。

【0007】

これに加えて、従来のSiクラスレートは、シリコン粉末を元に製造されるため、粉末状のものしか得られていなかった。そのために用途が非常に限定されていた。

【0008】

本発明はこのような課題に鑑みてなされたものであって、均質なSiクラスレートを、安定して大量に製造する方法を提供することを目的としている。また本発明は、薄膜状のSiクラスレートの製造方法を提供することを、もう一つの目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、Siクラスレートの製造方法に関する。本発明のSiクラスレートの製造方法は、シリコンウエハとNaとを混合して650以上で加熱する陽圧加熱処理工程と、陽圧加熱処理工程によって生成されたSiとNaとからなる化合物を、 10^{-2} Pa以下

10

20

30

40

50

の陰圧下で300以上450以下の温度により1時間以上加熱する陰圧加熱処理工程とを備えていることを特徴とする。

【0010】

本発明のSiクラスレートの製造方法の陽圧加熱処理工程によって、シリコンウエハがNaによってエッチングされ、シリコンウエハの表面に、SiとNaからなる化合物が生成される。次に、陽圧加熱処理工程によって生成されたNaとSiからなる化合物に対して、陰圧加熱工程による処理を行うことにより、SiとNaからなる化合物がNaを内包するSiクラスレートに変化し、更にNaの一部又は全部が除去されることで、Naの含有量が低減されたかあるいはNaが除去されたSiクラスレートを得ることができる。

【0011】

本発明において、Naは、化合物を生成するために用いられるSiに対するモル比が1.0よりも大きくなるように供給されることが好ましい。例えば、シリコンウエハの全てを反応させてSiクラスレートを製造する場合には、シリコンウエハを構成するSiに対するNaのモル比を1.0よりも多くすることが好ましい。一方、シリコンウエハの表面の一部だけを反応させてSiクラスレートを製造する場合には、Siクラスレートの原料として用いられるSiに対するNaのモル比を1.0よりも多くすることが好ましい。本発明のSiクラスレートの製造方法は、基板表面や、耐熱容器の表面などに付着する不純物により酸化されるNa量が、Siと反応するNa量と比較して十分に多いことにより、より安定的してSiクラスレートを製造することが可能となる。

【0012】

本発明のSiクラスレートの製造方法は、陽圧加熱処理工程が、0.5時間以上24時間以下の加熱時間で行われることが好ましい。陽圧加熱処理工程の加熱時間が0.5時間よりも短い場合には、SiとNaとからなる化合物がほとんど生成されず、従ってその後陰圧加熱工程による処理を行ってもSiクラスレートがほとんど生成されない。また陽圧加熱処理工程で24時間加熱を行い、その後の陰圧加熱工程による処理を行うことで、原料のシリコンウエハは全てSiクラスレートとなる。このため、陽圧加熱処理工程の加熱時間は24時間以上必要とされない。

【発明の効果】

【0013】

本発明のSiクラスレートの製造方法によって、均質で、Naの含有量が低減されたかあるいはNaが除去されたSiクラスレートを、安定して大量に製造することが可能となる。

【0014】

本発明のSiクラスレートの製造方法によって、シリコンウエハの表面に薄膜状のSiクラスレートを製造することが可能となる。

【0015】

本発明のSiクラスレートの製造方法によって、II型の構造を備えており、且つNaの含有量が低減されたかあるいはNaが除去されたSiクラスレートを、大量に製造することが可能となる。

【0016】

本発明のSiクラスレートの製造方法においては、反応に用いられるSiに対するNaのモル比が1.0よりも大きくなるようにNaを供給することにより、より安定的にSiクラスレートを製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明のNaの含有量が低減されたかあるいはNaが除去されたSiクラスレートの製造方法を示すフローチャートである。

【図2】図2は、実施例1に示す製造方法によって製造されたSiクラスレートのX線回折パターンを示す図である。

【図3】図3は、実施例2に示す製造方法によって製造されたSiクラスレートのX線回

10

20

30

40

50

折パターンを示す図である。

【図4】図4は、実施例3に示す製造方法によって製造されたSiクラスレートの断面を走査型電子顕微鏡によって撮影した結果を示す図面代用写真である。

【図5】図5は、比較例に示す製造方法によって製造されたSiクラスレートの断面を走査型電子顕微鏡によって撮影した結果を示す図面代用写真である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を具体化した好適な実施形態について、図1を参照しつつ説明する。図1は、Naの含有量が低減されたかあるいはNaが除去されたSiクラスレートを製造する好適な方法を示すフローチャートである。図1に示すように、本実施形態のSiクラスレートの製造方法は、シリコンウエハの前処理工程と、陽圧加熱処理工程と、陰圧加熱工程とを備えている。

10

【0019】

図1のステップ1(S1)に示す前処理工程では、シリコンウエハの洗浄または表面酸化膜の除去が行われる。次に、洗浄または表面酸化膜の除去を行ったシリコンウエハは、不活性ガス雰囲気下でNaと混合されて耐熱容器に収容される。このときのNaの添加量は、化合物を生成するために使用されるSiに対するモル比が1.0よりも大きくなるように調整される。

【0020】

図2のステップ2(S2)に示す陽圧加熱処理工程では、耐熱容器に収容されたシリコンウエハとNaを、650以上の温度で0.5時間以上24時間以下の間加熱する。本実施形態の陽圧加熱処理工程によって、シリコンウエハの表面がNaによってエッチングされていき、SiとNaとからなる化合物が生成される。Naの添加量が、使用されるSiに対するモル比が1.0よりも多くなるように調整されていることで、基板表面や、耐熱容器の表面などに付着する不純物により酸化されるNaの量が、Siと反応するNaの量と比較して十分に多くなり、より安定的してSiクラスレートを製造することが可能となる。

20

【0021】

図3のステップ3(S3)に示す陰圧加熱工程では、陽圧加熱処理工程によって生成されたシリコンウエハとNaとからなる化合物を不活性ガス雰囲気中で取り出して真空容器に収容し、 10^{-2} Pa以下の陰圧下で300以上の450以下の温度に加熱する。加熱時間は1時間以上48時間以内に設定される。陰圧加熱工程の間に、SiとNaとからなる化合物がNaを内包するSiクラスレートに変化する。また陰圧加熱工程の間は、常に真空ポンプによる吸引が行われるために、ゲスト原子としてSiクラスレートに内包されていたNa原子の一部または全部が除去される。その結果、Naの含有量が低減されたか、あるいはNaが除去された、Siクラスレートが製造される。

30

【0022】

本実施形態において、陽圧加熱処理工程が0.5時間行われた場合には、シリコンウエハの表面の一部がNaによってエッチングされるため、Siクラスレートはシリコンウエハの表面に薄膜として生成される。陽圧加熱処理工程が24時間行われた場合には、原料のシリコンウエハは全てNaによってエッチングされて、Siクラスレートとなる。このように、陽圧加熱処理工程の時間を適宜変更することで、シリコンウエハを一部残すことも、またシリコンウエハの全てを用いてSiクラスレートを製造することも、任意に選択することが可能である。

40

【0023】

また本実施形態に於いて、陰圧加熱工程を 10^{-2} Pa以下の陰圧下で300以上の450以下の温度により1時間以上48時間以内の間行うことによって、好ましい結晶構造を有するSiクラスレートを製造することができる。陰圧加熱工程が250前後で行われた場合は、48時間を超える長時間の処理を行った場合であってもSiクラスレートは生成されない。以下に、本実施形態の製造方法によって得られるSiクラスレートの結

50

晶構造について説明する。

【0024】

Siクラスレートは、その三次元的な構造の違いによって、I型（構造1、Type Iとも言う）からVIII型（構造8、Type VIIIとも言う）に分類されるが、NaとSiとを用いた場合には、主にI型とII型（構造2、Type IIとも言う）のクラスレートが生成される。I型は、十二面体構造である Si_{20} と、十四面体構造である Si_{24} とで構成される立方晶構造を有している。II型は十二面体構造である Si_{20} と、十六面体構造である Si_{28} とで構成される立方晶構造を有している。これらの Si_{20} 、 Si_{24} 、 Si_{28} はそれぞれが籠状の三次元構造となっており、その籠状の構造の中に、ゲスト原子であるNa原子が一つずつ内包される。I型のSiクラスレートもまたダイヤモンド型のシリコンと比較するとワイドギャップであるが、陰圧加熱工程によってもゲスト原子であるNa原子が除去されにくく、結果として、半導体として用いるのに十分な程度までNaの含有量を低減することが困難である。これに対して、II型のSiクラスレートは、I型のSiクラスレートと比較すると製造後にNaを除去しやすい。このため、Naの含有量が低減されたかあるいはNaが除去されたSiクラスレートを製造するためには、まずII型のSiクラスレートを生成し、そこからNaの一部又は全部を除去することが好ましい。

10

【0025】

本実施形態のSiクラスレートの製造方法は、陰圧加熱工程の圧力条件と温度条件と処理時間とを所定の範囲に制御することによって、実施例に示すように、II型の構造を有するSiクラスレートを重量比で90%以上製造することが可能となっている。

20

【実施例1】

【0026】

以下、本発明をより具現化した実施例1について図面を参照しつつ説明する。本実施例では、結晶面が100のシリコンウエハと、金属ナトリウム片（以下、Na片と記載する）とを原料として、Siクラスレートを製造している。最初に、前処理工程として、シリコンウエハの表面酸化膜を取り除いて、Ar雰囲気中でNa片と共にするつぼに入れる処理を行った。次に、Naとシリコンウエハとを収容したるつぼを金属容器で密閉し、650で24時間保持する陽圧加熱処理工程を行って、Naとシリコンウエハとの反応を進めた。陽圧加熱処理工程の処理の後、Naとシリコンウエハとからなる化合物を不活性ガス雰囲気中で取り出して、密閉容器に収納した。更に、Naとシリコンウエハとからなる化合物を、 10^{-2} Pa以下に陰圧した状態で、400で3時間保持する陰圧加熱工程を行った。以上の工程を行うことによって、粉末状のSiクラスレートが得られることが確認された。

30

【0027】

図2に、本実施例の製造方法によって得られた粉末状のSiクラスレートのX線回折パターンを示す。図2の下部に示された棒グラフは、I型のSiクラスレートと、II型のSiクラスレートと、ダイヤモンド型シリコン(c-Si)の理論的なX線回折パターンである。ダイヤモンド型シリコンに由来するX線回折パターンは、ほとんど全く認識されなかった。またI型のSiクラスレートとII型のSiクラスレートに起因するピークがあることから、本実施例のSiクラスレートは、I型とII型の2種類の混合物であることが明らかとなった。

40

【0028】

以下の表1に、本実施例の製造方法によって得られたSiクラスレートから得たリートベルト解析結果を示す。表1には、Siクラスレートは、II型が重量比率で90%以上含まれていることが示されている。以上のことから、本実施例の製造方法によって、II型の構造を有するSiクラスレートが高純度で製造可能であることが明らかとなった。

【0029】

【表 1】

結晶構造	I 型	II 型	ダイヤモンド型シリコン
重量%	7.0	92.9	0.0

【実施例 2】

【0030】

本実施例の S i クラスレートの製造方法は、前処理工程として、シリコンウエハを洗浄して、Ar 雰囲気中で Na 片と共に入れた処理を行った。次に、シリコンウエハと Na とを 650 で 0.5 時間保持する陽圧加熱処理工程を行って、Na とシリコンウエハとの反応を進めた。最後に、陽圧加熱処理工程によって生成された化合物を、 10^{-2} Pa 以下に陰圧した状態で、400 で 3 時間保持する陰圧加熱工程を行った。以上の工程を行うことによって、シリコンウエハの上に薄膜状の S i クラスレートが得られることが確認された。

10

【0031】

図 3 に、本実施例の製造方法によって得られた化合物の X 線回折パターンを示す。実施例 1 と比較すると、本実施例の製造方法では、陽圧加熱処理工程の加熱時間が短いために、シリコンウエハのダイヤモンド型シリコンに由来する X 線回折パターンが強く確認された。一方で、II 型の S i クラスレートに起因するピークもまた強く確認されたことから、本実施例によって生成される化合物は、II 型の S i クラスレートを主に含んでいることが確認された。

20

【実施例 3】

【0032】

本実施例の S i クラスレートの製造方法においては、陽圧加熱処理工程の処理条件が 650 で 1 時間であること以外は、実施例 1 と同一の工程を有しているため、重複説明を割愛する。図 4 に、本実施例の製造方法によって得られた化合物の断面を走査型電子顕微鏡によって撮影した結果を示す。本実施例の製造方法によって得られた S i クラスレートが、残存しているシリコンウエハの上に薄膜状に形成されていることが図 4 の図面代用写真によって確認された。

30

【0033】

(比較例) ダイヤモンド構造を有するシリコン粉末とナトリウム片とを Ar 雰囲気中で陽圧加熱処理を行った後に、実施例 1 ~ 3 と同様の陰圧加熱処理を行って粉末状の S i クラスレートを製造した。比較例の方法によって得られた S i クラスレートの断面を走査型電子顕微鏡によって撮影した結果を、図 5 に示す。比較例の S i クラスレートの製造方法からは、実施例 3 の薄膜状の S i クラスレートとは構造が明らかに異なり、粒径も不均一な S i クラスレートが得られることが、図 5 から明らかとなっている。

【0034】

以上、実施例において本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。例えば実施例では、陰圧加熱工程を 10^{-2} Pa 以下の陰圧下で 400 で行う場合について説明したが、陰圧加熱工程は、300 以上 450 以下の温度で行われることで、好ましい S i クラスレートが得られることが確認されている。同様に陰圧加熱工程の処理時間についても、実施例では 3 時間処理を行う場合について説明したが、1 時間以上 48 時間以下の処理を行うことによって、内包される Na の量が低減されるかあるいは完全に除去されることが確認されている。

40

【産業上の利用可能性】

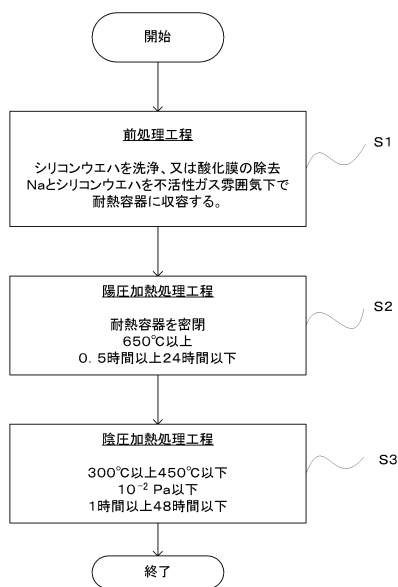
【0035】

本発明の S i クラスレートの製造方法は、熱処理時間と、加熱温度と、圧力条件とを最

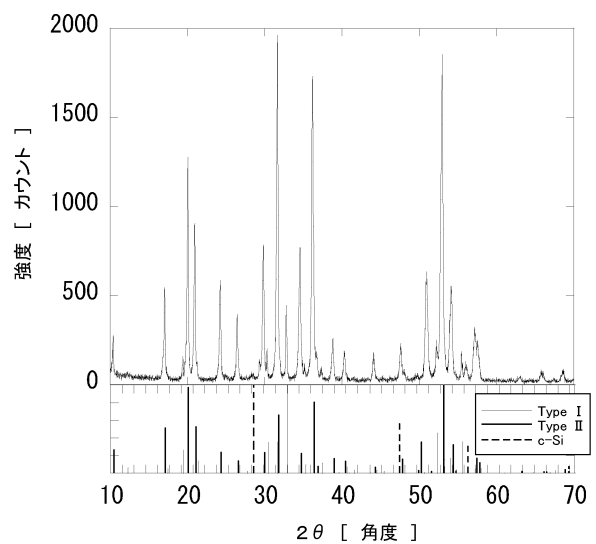
50

適化することによって、シリコンウエハの一部をSiクラスレートに変化させることができる。その結果、Siクラスレートを、シリコンウエハの上に薄膜状に配置することができる。シリコンウエハの上に薄膜状に配置されたSiクラスレートは、太陽電池などのデバイスに利用可能である。

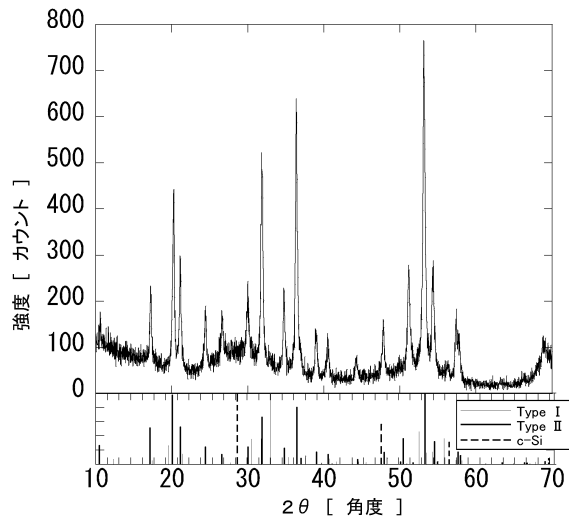
【図1】



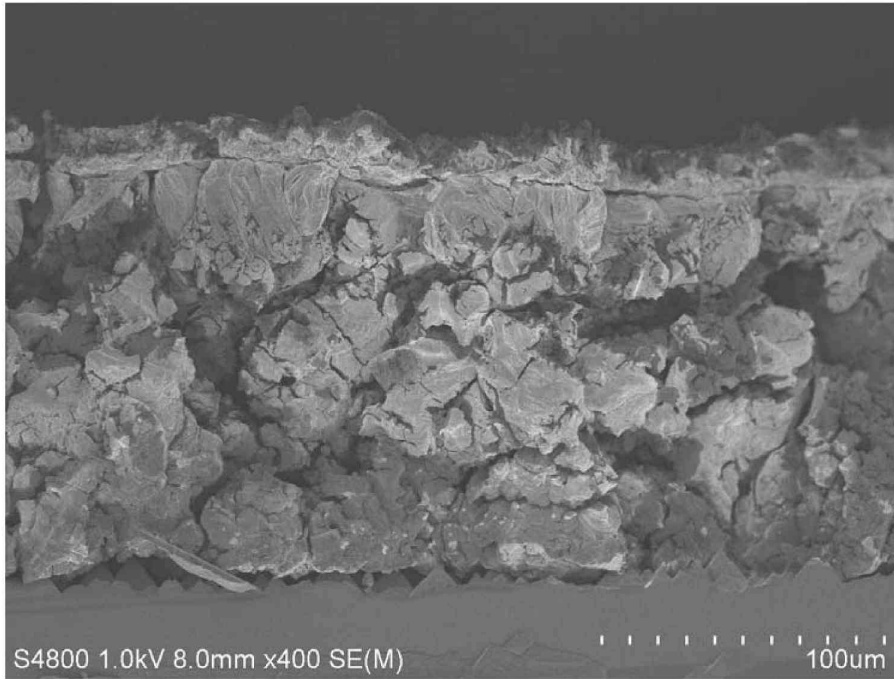
【図2】



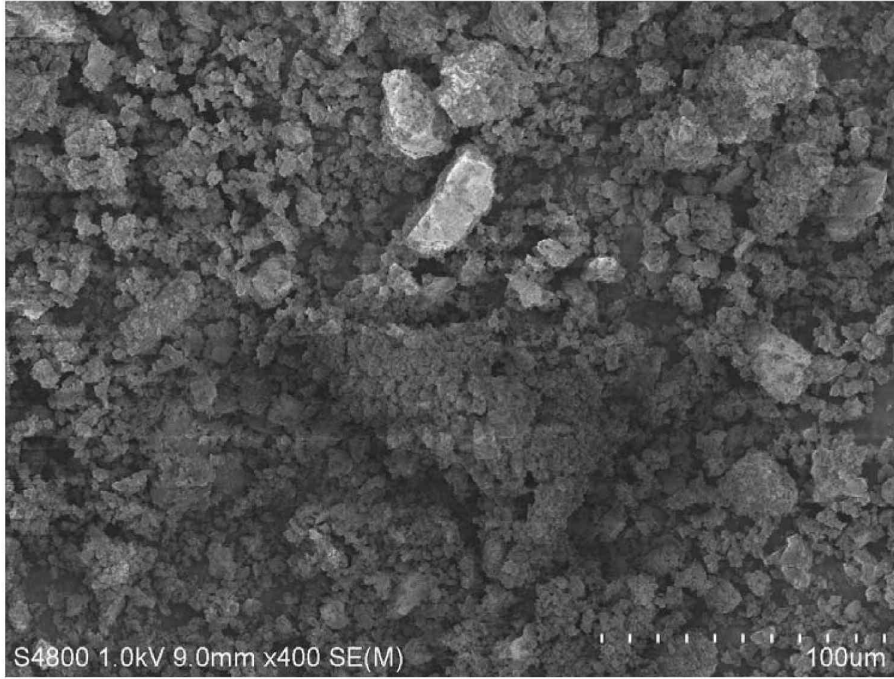
【 図 3 】



【 図 4 】



【 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 大橋 史隆
岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開平11-343110(JP,A)
特開平09-183607(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00 - 33/193
JSTPlus(JDreamIII)