

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-294810

(P2005-294810A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/203

C 2 3 C 14/06

H 0 1 L 21/363

H 0 1 L 29/12

F I

H 0 1 L 21/203

C 2 3 C 14/06

H 0 1 L 21/363

H 0 1 L 29/14

テーマコード (参考)

4 K 0 2 9

5 F 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2005-48502 (P2005-48502)
 (22) 出願日 平成17年2月24日 (2005.2.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-70507 (P2004-70507)
 (32) 優先日 平成16年3月12日 (2004.3.12)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100089635
 弁理士 清水 守
 (72) 発明者 末益 崇
 茨城県つくば市東新井19-30
 Fターム(参考) 4K029 AA06 AA09 AA24 BA52 BB08
 BB09 BD01 CA01 DB02 DB03
 DB14 EA02 EA08
 5F103 AA04 AA10 DD30 GG01 HH03
 HH04 LL04 NN02

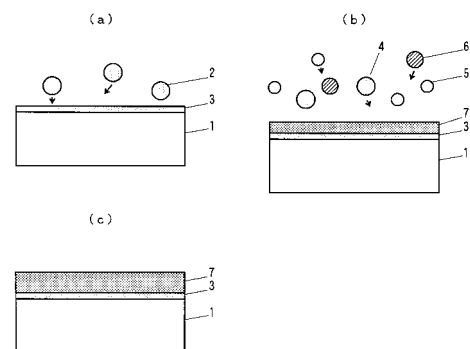
(54) 【発明の名称】 アルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 禁制帯幅が1.4 eV程度と大きく、しかも安価な材料によるアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法及び装置を提供する。

【解決手段】 超高真空下、Si(111)基板1を600℃に加熱した状態でBa2のみを堆積し、膜厚20nm程度のBaSi₂薄膜3を成長させ、次に、前記BaSi₂薄膜3をテンプレート(種結晶)として、この上に、基板温度とBa4およびSi5の供給を同じ状態に固定して、Sr6を供給して、Ba_{1-x}Sr_xSi₂膜7をエピタキシャル成長させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ土類金属を用いた半導体である $BaSi_2$ に、該 Ba 以外のアルカリ土類金属を添加することで禁制帯幅を制御可能にすることを特徴とするアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 以外のアルカリ土類金属が Sr 、 Ca 、 Mg であることを特徴とするアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法。

【請求項 3】

請求項 2 記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 以外のアルカリ土類金属が Sr であり、超高真空下、 $Si(111)$ 基板を $600^\circ C$ に加熱した状態で Ba のみを堆積し、膜厚 20 nm 程度の $BaSi_2$ 薄膜を成長させ、次いで、前記 $BaSi_2$ 薄膜をテンプレート（種結晶）として、この上に、基板温度と Ba および Si の供給を同じ状態に固定して、 Sr を供給して、 $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$ 膜をエピタキシャル成長させることを特徴とするアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 蒸着レートを 1.0 nm/分 、 Si 蒸着レートを 0.7 nm/分 に固定して照射し、 Sr 蒸着レートを $0.01 \sim 2.4\text{ nm/分}$ 、基板温度を $550 \sim 600^\circ C$ 、蒸着時間を $60 \sim 80\text{ 分}$ としたことを特徴とするアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法。

【請求項 5】

請求項 2 記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 以外のアルカリ土類金属が Sr であり、超高真空下、ガラス基板を加熱した状態で Ba のみを $2 \sim 3\text{ 秒}$ 照射し、その後、 Ba 、 Sr 、 Si を同時に照射し、多結晶 $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$ 膜を成長させることを特徴とするアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 蒸着レートを 1.0 nm/分 、 Si 蒸着レートを 0.7 nm/分 に固定して照射し、 Sr 蒸着レートを $0.01 \sim 2.4\text{ nm/分}$ 、基板温度を $300 \sim 400^\circ C$ 、蒸着時間を $60 \sim 80\text{ 分}$ としたことを特徴とするアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 の何れか一項記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法を用いて製造されるアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法及び装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

これまで、 Si 基板上にエピタキシャル成長する半導体で、その禁制帯を制御可能な材料は、 $SiGe$ などごく一部に限られていた。また、禁制帯幅の制御も、 Si の禁制帯幅 1.1 eV よりも小さくする方向の制御に限られていた。従って、今でも半導体は禁制帯幅 1.1 eV の Si 素材が主流のままである。

【0003】

ところで、 $BaSi_2$ の Ba の一部を Sr で置換した $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$ のバルク結晶の作製は、20 年も前の下記非特許文献 1 に報告されているが、いまだにこの結晶が金属であるのか、半導体であるのかさえ分かっておらず、また半導体であればどのような禁制帯幅を持つのかについては評価されていない。

【特許文献 1】特開平 9 - 110592 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 294553 号公報

【非特許文献 1】J. Evers, Journal of Solid State Chemistry 32, 77 - 86 (1980)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

上記した従来の Si 素材の半導体装置は、その製品を宇宙に持って行っても放射線で誤動作したり、太陽電池に利用しても良好なエネルギー変換効率を得られない。これは、何れも Si の禁制帯幅が 1.1 eV と小さいことに起因しており、例えば太陽光発電であれば禁制帯幅を 1.4 eV 程度に拡げることが求められる。こうした要望に対して幾つかの試みが成されたが安価に提供するまでには至っていない。

【0005】

本発明は、上記状況に鑑みて、禁制帯幅が 1.4 eV 程度と大きく、しかも安価な材料であるアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法及び装置を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

〔1〕アルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、アルカリ土類金属を用いた半導体である $BaSi_2$ に、該 Ba 以外のアルカリ土類金属を添加することで禁制帯幅を制御可能にすることを特徴とする。

【0007】

〔2〕上記〔1〕記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 以外のアルカリ土類金属が Sr 、 Ca 、 Mg であることを特徴とする。

【0008】

〔3〕上記〔2〕記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 以外のアルカリ土類金属が Sr であり、超高真空下、 $Si(111)$ 基板を 600 に加熱した状態で Ba のみを堆積し、膜厚 20 nm 程度の $BaSi_2$ 薄膜を成長させ、次いで、前記 $BaSi_2$ 薄膜をテンプレート（種結晶）として、この上に、基板温度と Ba および Si の供給を同じ状態に固定して、 Sr を供給して、 $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$ 膜をエピタキシャル成長させることを特徴とする。

30

【0009】

〔4〕上記〔3〕記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 蒸着レートを 1 nm / 分、 Si 蒸着レートを 0.7 nm / 分に固定して照射し、 Sr 蒸着レートを 0.01 ~ 2.4 nm / 分、基板温度を 550 ~ 600 、蒸着時間を 60 ~ 80 分としたことを特徴とする。

40

【0010】

〔5〕上記〔2〕記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 以外のアルカリ土類金属が Sr であり、超高真空下、ガラス基板を加熱した状態で Ba のみを 2 ~ 3 秒照射し、その後、 Ba 、 Sr 、 Si を同時に照射し、多結晶 $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$ 膜を成長させることを特徴とする。

【0011】

〔6〕上記〔5〕記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法において、前記 Ba 蒸着レートを 1.0 nm / 分、 Si 蒸着レートを 0.7 nm / 分に固定して照射し、 Sr 蒸着レートを 0.01 ~ 2.4 nm / 分、基板温度を 300 ~ 400 、蒸着時間を 60 ~ 80 分としたことを特徴とする。

50

【 0 0 1 2 】

〔 7 〕アルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜装置であって、上記〔 1 〕～〔 6 〕の何れか一項記載のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法を用いて製造される。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

S i と B a からなる B a S i ₂ という半導体は、S i 基板上にエピタキシャル成長可能である。B a S i ₂ の B a の一部を他のアルカリ土類元素（例えば S r ）で置換することで、B a _{1-x} M_x S i ₂ （M = S r , C a , M g ）を作製することができるが、この材料は、III - V 族化合物半導体と同様に禁制帯幅の制御が可能なため、S i 上にエピタキシャル成長できる多様な禁制帯幅を持つ材料を提供できる。 10

【 0 0 1 4 】

また、B a S i ₂ の禁制帯幅は 1 . 1 e V と、S i と同じであるが、光吸収係数が 1 0 0 倍も大きい。このため、混晶化により、B a _{1-x} M_x S i ₂ （M = S r , C a , M g ）の禁制帯幅を太陽電池に最適な 1 . 4 e V 付近まで拡張することで、資源の豊富な B a 、S i の豊富な資源を利用し、光吸収係数も大きく、薄膜で安価な、これまでに無い太陽電池材料を提供することができる。

【 0 0 1 5 】

さらに、S i 基板に代えて、安価なガラス基板上に、簡単な堆積法で B a _{1-x} M_x S i ₂ の多結晶薄膜を成長させることができ、太陽電池用多結晶薄膜を製作できる。この太陽電池用多結晶薄膜は、光吸収係数も大きい上に、禁制帯幅が 1 . 4 e V 近辺に制御でき、高効率で安定な薄膜を得ることができる。 20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明では、半導体素材の主流である S i に B a , S r , C a , M g という安価なアルカリ土類金属を組み合わせることにより、上記の目的を達成する。すなわち、熱した S i 基板上に B a のみを堆積して B a S i ₂ 種結晶を作り、この B a S i ₂ 種結晶の上に、B a , S i , S r を同時に照射してエピタキシャル成長させ、この B a S i ₂ 混晶層に対して B a 成分の一部を S r , C a , M g で置換して、B a _{1-x} M_x S i ₂ （M = S r , C a , M g ）を作製する。この置換により禁制帯幅が広がり、その制御が可能になる。本発明の原理による太陽電池は、光吸収係数が大きい上に禁制帯幅が 1 . 4 e V 近辺に制御できるため、エネルギー変換効率が高く、特に環境の厳しい宇宙機器用には最適である。 30

【 0 0 1 7 】

また、ガラス基板を加熱し、そのガラス基板上にまず B a のみを 2 ～ 3 秒照射し、その後、B a , S r , S i を同時に照射し、B a _{1-x} S r_x S i ₂ の多結晶薄膜を成長させることができる。

【 実施例 】

【 0 0 1 8 】

本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

図 1 は本発明の実施例を示すアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造工程断面図、図 2 はその B a S i ₂ の結晶構造（斜方晶）の模式図である。 40

【 0 0 2 0 】

まず、図 1 （ a ）に示すように、超高真空下で、S i （ 1 1 1 ）基板 1 を 6 0 0 に加熱した状態で、B a 2 のみを堆積し、膜厚 2 0 n m 程度の B a S i ₂ 薄膜 3 を熱反応堆積法（ R e a c t i v e D e p o s i t i o n E p i t a x y : R D E 法）で形成する。ここで、B a S i ₂ の結晶構造は、図 2 に示すようである。つまり、a = 0 . 8 9 1 n m 、b = 0 . 6 7 2 n m 、c = 1 . 1 5 3 n m であり、B a が 8 個、S i が 1 6 個含まれている斜方晶である。

【 0 0 2 1 】

次いで、その BaSi_2 薄膜 3 をテンプレート（種結晶）として、図 1（b）に示すように、直接 Ba 4, Si 5, Sr 6 を同時に照射して MBE（分子線エピタキシー成長）法により、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜 7' を形成する。なお、蒸着時間は 60 ~ 80 分である。

【0022】

このとき、基板温度を 600 に、Ba 4 の蒸着レートを 1.0 nm / 分に、Si 5 の蒸着レートを 0.7 nm / 分にそれぞれ固定して、Sr（蒸着レート 0.01 ~ 2.4 nm / 分）6 を供給すると、図 1（c）に示すように、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜 7 がエピタキシャル成長する。

【0023】

ここで、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜 7 に Sr 6 が取り込まれていることは、図 3 に示す X 線回折（XRD）の結果から明らかである。また、Ba に対する Sr の供給量を増やすにしたがって、 $2\theta = 62.5$ 度に存在している回折ピークが 2 つに分かれていることが分かる。ここで、低角側（ $2\theta = 62.5$ 度）のピークはテンプレートの BaSi_2 薄膜 3 の（600）面からの回折であり、一方、高角側（ $2\theta = 64.0$ 度）のピークは、Sr が添加されることによって格子定数が小さくなった $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜 7 の（600）面からの回折である。格子定数が変わっているので、当然この膜の禁制帯幅は、Sr の添加に伴って変化していると言える。

【0024】

また、図 3 によれば、 $\theta - 2\theta$ XRD スペクトルから $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜がエピタキシャル成長していることが明らかである。

【0025】

図 4 は BaSi_2 結晶（図 2）の a 軸の長さの Sr / Ba 蒸着レート比依存性を示す図である。

【0026】

この図から、Ba に対する Sr（Sr / Ba 比）の増加に従って a 軸の長さが短くなり、Sr が最高で Ba サイトの約 7 割を置換したと言える。

【0027】

上記したように、Si と Ba からなる BaSi_2 という半導体は、Si 基板上にエピタキシャル成長可能である。上記実施例では Sr を用いたが、 BaSi_2 の Ba の一部を他のアルカリ土類元素（例えば、Ca, Mg）で置換して、 $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ （ $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$ ）を作製してもよい。

【0028】

このようにして作製した本発明の半導体材料は、III - V 族化合物半導体と同様に禁制帯幅の制御が可能である。すなわち、本発明によれば、Si 上にエピタキシャル成長できる多様な禁制帯幅を持つ材料を提供できる。

【0029】

また、 BaSi_2 の禁制帯幅は 1.1 eV と Si と同じであるが、光吸収係数が 100 倍も大きい。このため、混晶化により、 $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ （ $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$ ）の禁制帯幅を太陽電池に最適な 1.4 eV 付近まで拡張することで、光吸収係数も大きく、かつ薄膜で安価な Ba、Si を用いて、これまでに無い太陽電池材料を提供することができる。

【0030】

図 5 は本発明の他の実施例を示すアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造工程断面図である。ここでは、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜の形成について説明する。

【0031】

まず、図 5（a）に示すように、超高真空下で、ガラス基板 11 を加熱した状態（400）で、先に Ba 12 のみを 2 ~ 3 秒照射する。

【0032】

次に、Ba 13, Si 14, Sr 15 を同時に照射して多結晶薄膜である Ba_{1-x}Sr

10

20

30

40

50

x Si_2 膜 16' を形成する。

【0033】

このとき、基板温度を 400 に、Ba13の蒸着レートを 1.0 nm/分に、Si14の蒸着レートを 0.7 nm/分にそれぞれ固定して、Sr (蒸着レート 0.01 ~ 2.4 nm/分) 15 を供給すると、図 5 (c) に示すように、多結晶薄膜である $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜 16 が成長する。

【0034】

このようにして得られた $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜 16 の θ - 2θ XRD カーブが図 6 に示されている。ここでは、Ba に対する Sr の添加量を変化させて作製した試料について X 線回折を行っている。回折ピークの主なものを指数付けしたが、その他の回折ピークも BaSi₂ 薄膜および BaSrSi₂ 膜 16 の回折ピークと考えられる。括弧内は形成された膜厚を示す。なお、成長温度は 400 である。

10

【0035】

このように、上記した実施例で示した Si 基板から安価なガラス基板に置換しても同様の性能を発揮することができることが明らかとなった。そして、安価なガラス基板上に、テンプレートなしの簡単な堆積法で太陽電池用多結晶薄膜を製作したところ、光吸収係数も大きい上に禁制帯幅が 1.4 eV 近辺に制御でき、高効率で安定な多結晶薄膜を得ることができた。

【0036】

因みに、ガラス基板 11 を加熱した状態で、多結晶 BaSi₂ 薄膜を形成しようと、Ba (蒸着レート 2 nm/min) と Si (蒸着レート 1 nm/min) を同時に照射しても BaSi₂ 薄膜は形成されない。また、先に Si を照射し、その後、Ba と Si を同時に照射しても BaSi₂ は形成されない。これは、図 7 に示す θ - 2θ X 線回折の結果 (基板温度 400 で成膜) で、回折ピークが現れていないことから判断できる。つまり、ガラス基板上にはアモルファス膜が形成されていると言える。図 7 において、括弧内は形成された膜厚を示す。

20

【0037】

なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づき種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【産業上の利用可能性】

30

【0038】

本発明のアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造方法及び装置は、太陽電池、Si 基板上の電子デバイスなどに利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図 1】本発明の実施例を示すアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造工程断面図である。

【図 2】BaSi₂ の結晶構造 (斜方晶) の模式図である。

【図 3】本発明の $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜の Sr / Ba 蒸着レート比依存性を示す図である。

40

【図 4】BaSrSi₂ 結晶の a 軸の長さの Sr / Ba 蒸着レート比依存性を示す図である。

【図 5】本発明の他の実施例を示すアルカリ土類金属を用いた混晶半導体薄膜の製造工程断面図である。

【図 6】本発明の他の実施例の $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ 膜の θ - 2θ XRD カーブを示す図である。

【図 7】ガラス基板に Ba と Si を同時に照射、及び先に Si を照射した後に Ba と Si を同時に照射して得られた薄膜の θ - 2θ XRD カーブを示す図である。

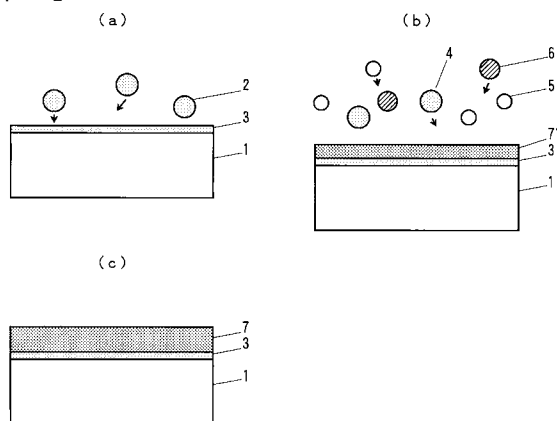
【符号の説明】

【0040】

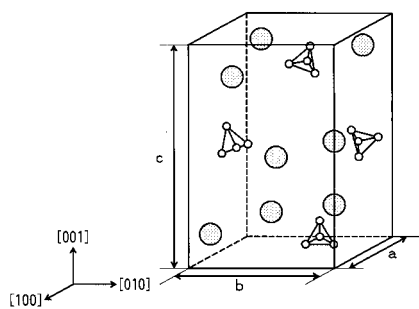
50

- 1 Si (1 1 1) 基板
 2 , 1 2 Ba
 3 Ba Si₂ 薄膜 (テンプレート)
 4 , 1 3 Ba (蒸着レート 1 . 0 nm / 分)
 5 , 1 4 Si (蒸着レート 0 . 7 nm / 分)
 6 , 1 5 Sr (0 . 0 1 ~ 2 . 4 nm / 分)
 7 , 7 ' , 1 6 , 1 6 ' Ba_{1-x} Sr_x Si₂ 膜
 1 1 ガラス基板

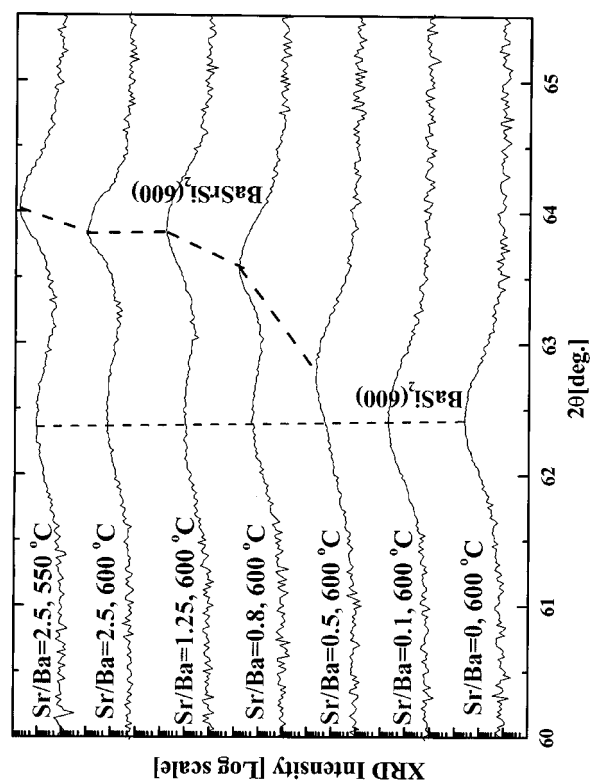
【 図 1 】



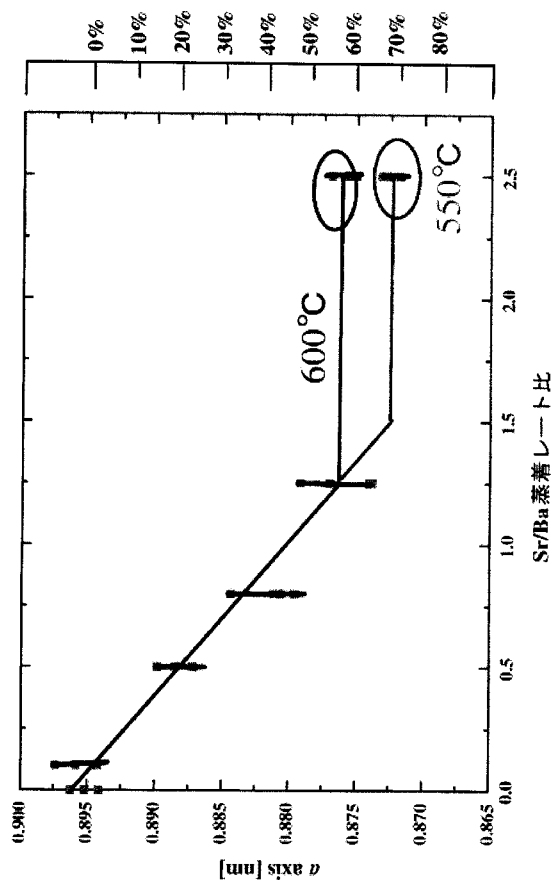
【 図 2 】



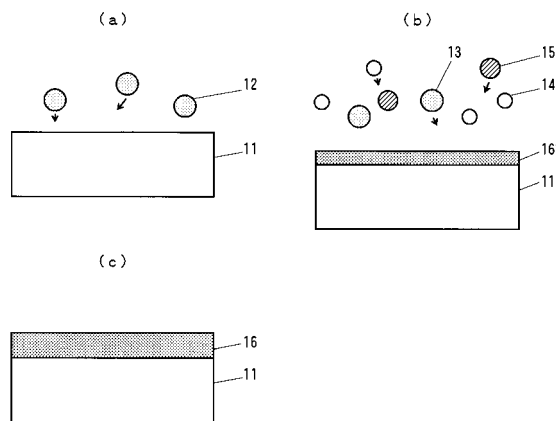
【 図 3 】



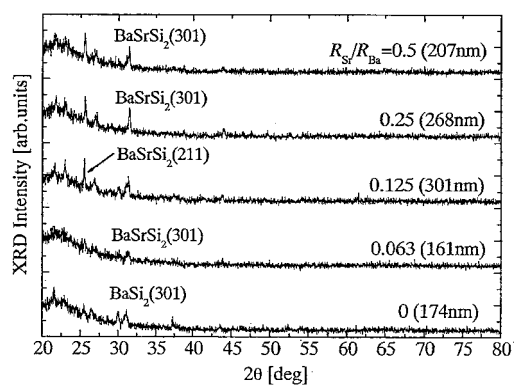
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

