(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3695049号

(P3695049)

(45)発行日　平成17年9月14日(2005.9.14)　(24)登録日　平成17年7月8日(2005.7.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01L 31/04	H01L	31/04	X
G03G 5/08	G03G	5/08	Z
H01L 29/786	H01L	33/00	L
H01L 31/107	H01L	29/78	622
H01L 33/00	H01L	31/10	B

請求項の数 2　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-51931
(22)出願日　平成9年3月6日(1997.3.6)
(65)公開番号　特開平10-256577
(43)公開日　平成10年9月25日(1998.9.25)
審査請求日　平成13年9月12日(2001.9.12)

前置審査

(73)特許権者　000005496
富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目１７番２２号
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(74)代理人　100085279
弁理士　西元　勝一
(74)代理人　100099025
弁理士　福田　浩志
(72)発明者　八木　茂
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】微結晶化合物光半導体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

チッ素元素を含む化合物を、Ｇａを含む有機金属化合物との反応を生起させるのに必要なエネルギー状態や励起種に活性化し、これらの活性化したチッ素元素を含む化合物と、活性化していないＧａを含む有機金属化合物とを反応させ、該Ｇａを含む有機金属化合物を活性化させることを特徴とする微結晶化合物光半導体の製造方法。

【請求項２】

前記チッ素元素を含む化合物を活性化する手段が放電エネルギーの付与であることを特徴とする請求項1に記載の微結晶化合物光半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微結晶化合物光半導体の製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、微結晶の光半導体としてはシリコンが太陽電池やイメージセンサー、Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ、電子写真感光体などに用いられている。

【０００３】

しかしながら、微結晶シリコンのバンドギャップ（ｂａｎｄ　ｇａｐ）は約１．５ｅＶ程度であり、太陽光の光を有効に利用するためｂａｎｄ　ｇａｐを広くしたりして広い範囲

の光を有効に利用することができないという問題があった。
【０００４】
また、これらの元素から成る微結晶半導体は間接遷移型であり、発光素子に用いることができず、用途が限られていた。
【０００５】
従来、III －Ｖ族化合物半導体の微結晶材料としては、特開平２－１９２７７０号に開示されているようにバンドギャップが小さく可視域での吸収があるＩｎＮをアモルファスシリコンと組み合せて使用することが開示されている。しかしながら、ＩｎＮはバンドギャップが１．９ｅＶであり、可視域全体に効率良い光吸収や光発光を行うためには広い範囲でンドギャップが可変であることが必要である。一方、結晶のＧａＮはバンドギャップが３．１ｅＶ程度であり、紫外領域に吸収がある。現在ＧａＮ結晶の作製のために広くバッファ層の使用がおこなわれているが、この膜の構造はあまり明確でないものの成長時は結晶成長より低温の６００℃程度でおこなわれている。通常結晶成長より低温で成膜した場合には微結晶になると思われる。しかしながら続く結晶成長では８００～１０００℃で成長がおこなわれ、これらは基板との格子不整合を緩和するためにのみ使われており、微結晶化合物が単独の膜として使用されることはなかった。
【０００６】
また、III 族の原料として有機金属化合物を使用したプラズマＣＶＤ法によって水素を含む微結晶膜のＧａＮが得られることが報告されているが、この微結晶膜は絶縁性であり、光半導体として機能するものはなかった。［Ｊ．Ｋｎｉｇｈｔｓ，ａｎｄ　Ｒ．Ａ．Ｌｕｊａｎ，Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，４２，１２９１（１９７８）］
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の第１の目的は、このような微結晶III －Ｖ族化合物半導体の欠点を改善し、広範囲の光学ギャップが自由に選べ、優れた光導電特性と高速応答性かつ耐環境特性や耐高温度特性を有し光学的に活性の大面積で安価な新しいオプトエレクトロニクス材料となりえる微結晶化合物光半導体を安全に、かつ、低コストで製造することができる微結晶化合物光半導体の製造方法を提供することにある。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明は、微結晶III －Ｖ族化合物半導体として特定量の水素とＧａとチッ素とを含有し、かつ従来の微結晶III －Ｖ化合物の光電子材料としての欠点を、炭素を低温で除去し、膜中の欠陥を水素で補償し、かつドーパントが活性化した状態で含まれるように改善した材料と製膜法を用いることによって完成された。
【００１５】
本発明の微結晶光半導体の製造方法は、少なくともチッ素を含む化合物を必要なエネルギー状態や励起種に活性化し、この活性種との反応によってＧａ元素を含む有機金属化合物を分解及び／又は活性化し、あるいは別に加えられた水素及び水素化合物を必要なエネルギー状態や励起種に活性化し、この活性種との反応によってＧａ元素を含む有機金属化合物を分解及び／又は活性化し、チッ素を含む活性種と反応させることによってIII －Ｖ族化合物膜を作製するようにした。このようにすると、微結晶膜が成長できる低温でも有機金属から安定分子として有機基が分離し、膜中に取り込まれず、膜成長時に未結合手の欠陥が除去でき、さらに有機基より生成する活性水素あるいは別に加えられた水素及び水素化合物による活性水素が膜成長時に膜表面の炭素を除去する働きにより不純物を極微量まで低減できることを見いだし、本発明を完成するに至った。また、Ｖ族として、チッ素を選ぶことによって組成比がストイキオメトリック状態を保ちやすくしたものである。
【００１６】
すなわち、この微結晶化合物光半導体は、チッ素元素を含む化合物を、Ｇａを含む有機金属化合物との反応を生起しうる程度の活性種や励起種に活性化し、これらの活性種と、Ｇａさらに所望によりＡｌやＩｎの元素を含む有機金属化合物を反応させることによって製

造することができる。チッ素元素を含む化合物や水素を含む化合物を必要なエネルギー状態や励起種に活性化する活性化手段としては、放電エネルギー、例えば、高周波放電及び／又はマイクロ波放電のエネルギーを利用することができる。Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ等の元素を含む気体状にした原料、あるいはｐｎ制御用の元素を含む気体状の原料は、それぞれの活性化手段の下流側から導入される。

【００１７】

本発明の光半導体素子は、上記の微結晶化合物光半導体を光導電部材として用いることを特徴とし、さらに、ｐ型の微結晶化合物光半導体及びｎ型の微結晶化合物光半導体の少なくともいずれかを備えているものであってもよい。

【００１８】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【００１９】

本発明の製造方法により得られた微結晶化合物光半導体は、５原子％以上４０原子％以下の水素、Ｇａ及びチッ素元素を含む微結晶化合物をその構造中に含んでいることを特徴とする半導体で、さらにＡｌ，Ｉｎの一つ以上の元素を含んでも良い。ＡｌはIII 族元素の全体の０．１原子％から９９．９原子％の範囲が可能であり、ＩｎはIII 族元素の全体の０．１原子％から９９．９原子％の範囲が可能である。

【００２０】

この微結晶光半導体は前記の微結晶化合物をその構造中に含んでいるが、半導体がすべて微結晶化合物からなる相から構成されていてもよく、また非晶質相中に前記微結晶化合物が分散された混合状態であっても良い。この混合状態の場合、非晶質相中に分散される微結晶化合物の割合は２０容積％以上であることが好ましく、３０容積％以上であることがさらに好ましい。この割合は、電子顕微鏡写真法よって測定することができる。また、赤外吸収スペクトルのＶ族原子－Ｎ原子の伸縮振動ピークの線幅とピーク強度とから計算することができる。

【００２１】

前記微結晶化合物の結晶系は立方晶あるいは６方晶系のいずれか一つであっても複数の結晶系が混合された状態であってもよい。

【００２２】

微結晶の大きさは５ｎｍから１００μｍであることが好ましく、大きさはＸ線回折、電子線回折および断面の電子顕微鏡写真を用いた形状測定など公知の方法によって測定できることができる。

【００２３】

微結晶の大きさが５ｎｍ以下であると、上記の方法によっても結晶状態が確認できず、半導体形成後に所望の効果が得られない虞があり好ましくない。微結晶の大きさが１００μｍを超えても半導体としての機能は低下することはないが、膜形状の制御及び本発明の目的である結晶より高抵抗で、且つ、非晶質膜より低抵抗の半導体を得るという観点からは、上記範囲が好適である。

【００２４】

この微結晶光半導体に含まれる水素は０．５原子％～４０原子％であり、１原子％～３０原子％であることがさらに好ましい。水素の含有量が０．５原子％未満では、結晶粒界での結合欠陥とあるいは非晶質相内部での結合欠陥や未結合手を水素との結合によって無くし、バンド内に形成する欠陥準位を不活性化するのに不十分であり、欠陥量が増加し暗抵抗が低下し光感度がなくなるめ実用的な微結晶光半導体として機能することができない。

【００２５】

これに対し、微結晶化合物中の水素が４０原子％をこえると、水素がIII 族元素及びＶ族元素に２つ以上結合する確率が増え、これらIII 族又はＶ族元素が３次元構造を保たず、２次元および鎖状のネットワークを形成するようになり、特に結晶粒界でボイドを多量に発生するため、結果としてバンド内に新たな準位を形成する。このため、電気的な特性が

劣化すると共に硬度などの機械的性質が低下する。さらに膜が酸化されやすくなり、膜中に不純物欠陥が多量に発生することとになり、良好な光電気特性が得られなくなる。

【００２６】

また、膜中の水素が４０原子％をこえると、電気的特性制御のためドープするドーパントを水素が不活性化するようになり、結果として電気的に活性な微結晶化合物半導体が得られない。

【００２７】

III 族とチッ素の原子数比は１：０．７～１：１．５の範囲であることが好ましく、III 族とチッ素の原子数比が１：０．７以下の場合、あるいは１：１．５以上ではIII 族とＶ族の結合において閃亜鉛鉱（Ｚｉｎｃｂｌｅｎｄｅ）型をとる部分が少なく、且つ、欠陥が多くなり良好な半導体として機能しなくなる。

【００２８】

本発明の微結晶光半導体は、チッ素元素を含む化合物を活性化し、Ｇａ又はこれを含む有機金属化合物と反応させて得られる。ここで用いられるＧａは金属ガリウムを用いても良いが、Ｇａを含む有機金属化合物さらに所望によりＡｌやＩｎの元素を含む有機金属化合物を反応させることが、膜構造制御の観点から好ましい。ここで用いられるＧａを含む有機金属化合物としては、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、tert－ブチルガリウム等が挙げられる。

【００２９】

また、微結晶により膜全体として３次元的構造を実現すると、粒界においてIII 族元素とチッ素元素の両方に未結合手が発生するようになる。このため未結合手を不活性化する水素はIII 族元素とチッ素元素に均等に結合するようにすることが望ましい。また、ドーパントに水素が結合すると、置換型不純物ドープができなくなるため、ドーパントに水素が結合しないことが望ましい。これらの水素結合状態は赤外吸収スペクトルによって容易に測定することできる。

【００３０】

膜中の各元素組成はＸ線光電子分光（ＸＰＳ）、エレクトロンマイクロプローブ、ラザフォードバックスキャタリング（ＲＢＳ）等の公知の方法で測定することが出来る。水素量についてはハイドロジェンフォワードスキャタリング（ＨＦＳ）により絶対値を測定することができる。また加熱による水素放出量の測定あるいはＩＲスペクトルの測定によっても推定することができる。

【００３１】

次に本発明の微結晶光半導体の製造方法について説明する。

本発明の微結晶光半導体は、次のように製造することができる。

【００３２】

以下、図に従って説明する。図１は本発明の微結晶光半導体の製造に適するプラズマを活性化手段を有する半導体製造装置を示す概略図である。

【００３３】

半導体製造装置１０には、排気口１２を備えた真空に排気しうる容器１４が備えられ、容器１４中に基板ホルダー１６及び基板加熱用のヒーター１８が配置されている。また、容器１４には２つのガス導入管２０、２２が接続された石英管２８、３０に連通しており、石英管２８にはガス導入管２０が接続され、石英管３０にはガス導入管２２が接続されている。

【００３４】

この装置１４において、チッ素元素源として、例えば、N_2 ガスを用いガス導入管２０から石英管２８に導入する。マグネトロンを用いたマイクロ波発振器（図示せず）に接続されたマイクロ導波管２４に２．４５ＧＨｚのマイクロ波が供給され石英管２８内に放電を発生させる。この放電によって石英管２８内のN_2 ガスが活性化される。この活性化はＧａを含む有機金属化合物との反応を生起させるのに必要なエネルギー状態や励起種、即ち、Ｇａ－Ｃ結合、Ｇａ－Ｈ結合を切断しうるエネルギー状態若しくはラジカルに変化した

状態となるように実施される。

【００３５】

別のガス導入口２２から、例えばH_2 ガスを石英管３０に導入する。高周波発振器（図示せず）から高周波コイル２６に１３．５６ＭＨｚの高周波を供給し、石英管３０内に放電を発生させる。放電空間の下流側よりトリメチルガリウムを第３のガス導入管３２より導入する。それぞれの石英管２８、３０内で活性化された材料が容器１４内に導入され、ここで基板上に微結晶のチッ化ガリウムが形成される。

【００３６】

基板温度、ガスの流量圧力によっては、形成される化合物の一部が非晶質になる場合もあり、基板温度が高い場合及び／又はIII 族原料ガスの流量が少ない場合に微結晶になるため、所望の微結晶化合物を形成するために、これらの条件を制御することが必要であるが、この制御は当業者であれば適宜実施しうるものである。一般的には、基板温度は１００℃～６００℃である。基板温度が３００℃より低い場合にはIII 族原料ガスの流量が少ない場合に微結晶となり、また基板温度が３００℃より高い場合には低温条件よりもIII 族原料ガスの流量が多い場合でも微結晶となりやすい。これらは微結晶を成長させるに十分な条件とするための制御であり、基板温度が低温でIII 族原料ガスの流量が多い場合、非晶質の割合が増加するため注意が必要である。

【００３７】

トリメチルガリウムの代わりにインジウム、アルミニウムを含む有機金属化合物を混合することもできる。また、これらの有機金属化合物は、ガス導入管３４から導入しても良い。

【００３８】

また、Ｃ，Ｓｉ，Ｇｅ，Ｓｎから選ばれた少なくとも一つ以上の元素を含むガス、あるいはＢｅ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｚｎ，Ｓｒから選ばれた少なくとも１つ以上の元素を含むガスを放電空間の下流側（ガス導入管３４又はガス導入管３２）から導入することによってｎ型、ｐ型等任意の伝導型の微結晶のチッ化物半導体を得ることができる。Ｃの場合には条件によっては有機金属化合物の炭素を使用してもよい。

【００３９】

上述のような装置において放電エネルギーにより形成される活性チッ素あるいは活性水素を独立に制御してもよいし、NH_3 のようなチッ素と水素原子を同時に含むガスを用いてもよい。さらにH_2 を加えてもよい。また、有機金属化合物から活性水素が遊離生成する条件を用いることもできる。このようにすることによって、基板上には活性化されたIII 族原子、チッ素原子が制御された状態で存在し、かつ水素原子がメチル基やエチル基をメタンやエタン等の不活性分子にするために低温にも拘わらず、炭素がほとんど入らないか低量の、膜欠陥が抑えられた微結晶膜が生成できる。

【００４０】

上述の装置においてチッ素化合物の活性化手段として、高周波発振器、マイクロ波発振器、エレクトロサイクロトロン共鳴方式やヘリコンプラズマ方式であっても良いし、これらを一つを用いても良いし、二つ以上を用いてもよい。また、二つ共マイクロ波発振器であっても良いし、２つ共高周波発振器で有っても良い。また高周波放電の場合、誘導型でも容量型でも良い。また２つ共エレクトロンサイクロトロン共鳴方式を用いても良い。異なる活性化手段（励起手段）を用いる場合には、同じ圧力で同時に放電が生起できるようにする必要があり、放電内と成膜部（容器１４内）に圧力差を設けても良い。また同一圧力で行う場合、異なる活性化手段（励起手段）、例えば、マイクロ波と高周波放電を用いると励起種の励起エネルギーを大きく変えることができ、膜質制御に有効である。

【００４１】

本発明の微結晶化合物半導体は反応性蒸着法やイオンプレーティング、リアクティブスパッターなど少なくとも水素が活性化された雰囲気で成膜を行うことも可能である。

【００４２】

本発明で使用する基板としては導電性でも絶縁性でも良く、結晶あるいは非品質でも良い

。導電性基板としては、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、クロム等の金属及びその合金結晶、Ｓｉ，ＧａＡｓ，ＳｉＣ，ＺｎＯなどの半導体を挙げることができる。

【００４３】

また、基板表面に導電化処理を施した絶縁性基板を使用することもできる。絶縁性基板としては、高分子フィルム、ガラス、石英、セラミック等を挙げることができる。導電化処理は、上記の金属又は金、銀、銅等を蒸着法、スパッター法、イオンプレーティング法などにより成膜して行う。

【００４４】

また、光の入出力用の透明導電性基板の透光性支持体としては、ガラス、石英、サファイア等の透明な無機材料、また、弗素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ等の透明な有機樹脂のフィルムまたは板状体、さらにまた、オプチカルファイバー、セルフォック光学プレート等が使用できる。

【００４５】

上記透光性支持体上に設ける透光性電極としては、ＩＴＯ、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を用い、蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の方法により形成したもの、あるいはＡｌ、Ｎｉ、Ａｕ等の金属を蒸着やスパッタリングにより半透明になる程度に薄く形成したものが用いられる。

【００４６】

本発明の微結晶化合物光半導体の原料としては、Ｇａ及び所望によりＡｌ、Ｉｎのなかから選ばれる一つ以上の元素を含む有機金属化合物を用いることができる。これらの有機金属化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、tert－ブチルアルミニウム、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、tert－ブチルガリウム、トリメチルインジウム、トリエチルインジウム、tert－ブチルインジウムなどの液体や固体を気化して単独にあるいはキャリアガスでバブリングすることによって混合状態で使用することができる。キャリアガスとしては水素、N_2、メタン、エタンなどの炭化水素、CF_4、C_2F_6などのハロゲン化炭素などを用いることができる。

【００４７】

チッ素原料としてはN_2、NH_3、NF_3、N_2H_4、メチルヒドラジンなどの気体、液体を気化あるいはキャリアガスでバブリングすることによって使用することができる。

【００４８】

また、本発明の微結晶化合物光半導体では、ｐ，ｎ制御のために元素を膜中にドープすることができる。

【００４９】

ｎ型用の元素としてはＩａ族のＬｉ、Ｉｂ族のＣｕ、Ａｇ、Ａｕ、IIａ族のＭｇ、IIｂ族のＺｎ、IVａ族のＳｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、VIａ族のＳ、Ｓｅ、Ｔｅを用いることができる。

【００５０】

ｐ型用の元素としてはＩａ族のＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｉｂ族のＣｕ、Ａｇ、Ａｕ、IIａ族のＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｒａ、IIｂ族のＺｎ、Ｃｄ、Ｈｇ、IVａ族のＣ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、VIａ族のＳ、Ｓｅ、Ｔｅ、VIｂ族のＣｒ、Ｍｏ、Ｗ、VII ａ族のＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉなどを用いることができる。

【００５１】

膜中の水素はドーパントに結合し不活性化しないように、欠陥準位をパッシベーションするための水素がドーパントよりもIII 族元素及びチッ素元素に選択的に結合する必要があり、　この点から、特にｎ型用の元素としては、特に、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎが好ましく、ｐ型用の元素としては、特に、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｚｎ、Ｓｒが好ましい。

【００５２】

ドーピングの方法としてはｎ型用としてはSiH_4、Si_2H_6、GeH_4、GeF_4、SnH_4を、ｐ型用としてはBeH_2、$BeCl_2$、$BeCl_4$、シクロペンタジエニル

マグネシウム、ジメチルカルシウム、ジメチルストロンチウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、などのガス状態で使用できる。また元素を膜中にドーピングするには、熱拡散法、イオン注入法等の公知の方法を採用することができる。

【００５３】

本発明の微結晶光半導体を用いて光半導体素子を形成するためには、基板上にｕｎｄｏｐｅ膜、ｐ型あるいはｉ型、ｎ型の微結晶光半導体膜を設けただけでも良いし、あるいはｐ型とｎ型の膜を作製しｐｎ接合を形成しても良いし、ｐ型とｎ型の膜の間にｉ型の膜を設けても良い。また電極との間にｐ型とｎ型より高濃度のドーピングを行った膜ｐ＋あるいはｎ＋層を電極とのコンタクトのために挿入しても良い。またｐｎあるいはｐｉｎを構造単位とする多層構造を形成することもできる。さらに透明性や障壁の形成のためにこれらのｐ型、ｉ型、ｎ型の層が各々異なるＡｌ、Ｇａ、ＩｎとＮの組成を持っていてもよいし、ｐ型、ｉ型、ｎ型それぞれの膜が複数の組成から成っていてもよい。

【００５４】

膜厚は各層が１ｎｍから数１０μｍであってもよい。おなじ膜厚の積層や繰り返しでもよいし、異なる膜厚の積層や繰り返しでもよく、これらの層構成は光半導体素子の目的とする光吸収率や活性部の電場、バリア長などによって適宜設定することができる。

【００５５】

このような少なくとも水素とＧａとチッ素元素とを含有し、所望によりＢ、Ａｌ、Ｉｎの一つ以上の元素を含む微結晶化合物を構造内に有する微結晶光半導体を用いた光半導体素子は、バンドギャップが赤色から紫外までの全領域で可変であり、高光透過性と高光感度および高速応答性により、単独の場合はもとより、吸収領域の異なる層を順次組み合したタンデム型にすれば、可視から紫外域までのはば広い光の有効利用が可能となる。

【００５６】

さらにこの光半導体素子は耐光性、耐熱性、耐酸化性にすぐれ高速応答が可能であるほか、従来の微結晶半導体に無い発光機能を全波長領域で合わせ持つことができるため、電子デバイスと発光デバイスを組み合せたハイブリッドデバイスにも使用できる。具体的には高効率太陽電池、高速ＴＦＴ、電子写真感光体、高感度光センサー、高感度アバランシェ光センサー、大面積ＬＥＤ、フルカラーフラットディスプレー、光変調子、光インターコネクト用素子等が挙げられる。

【００５７】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

（実施例１）

洗浄したＡｌ基板、石英基板、Ｓｉウェハーを基板ホルダー１６に載せ、排気口１２を介して容器１４内を真空排気後、ヒーター１８により基板を３５０℃に加熱した。

【００５８】

N_2 ガスをガス導入管２０より直径２５ｍｍの石英管２８内に１０００ｓｃｃｍ導入し、マイクロ波導波管２４を介して２．４５ＧＨｚのマイクロ波を出力３００Ｗにセットしチューナでマッチングを取り放電を行った。この時の反射波は０Ｗであった。H_2 ガスはガス導入管２２より直径３０ｍｍの石英管３０内に１００ｓｃｃｍ導入した。マイクロ波の出力を３００Ｗにセットした。反射波は０Ｗであった。この状態でガス導入管１２より室温で保持されたトリメチルガリウム（ＴＭＧａ）の蒸気を直接マスフローコントローラーを通して１ｓｃｃｍ導入した。この時バラトロン真空計で測定した反応圧力は０．２Ｔｏｒｒであった。

【００５９】

段差測定により膜厚を測ったところ０．５μｍであった。膜組成をＸＰＳとＲＢＳ（ラザフォード・バックースキャタリング）にて測定したところＧａ／Ｎ比１．１でほぼ化学量論化に等しいことが分かった。また、このとき炭素（Ｃ）は５原子％以下であり、酸素（Ｏ）は検出できなかった。

【００６０】
光学Ｇａｐは３．２ｅＶであった。またＨＦＳ測定による水素は１０原子％であった。水素はＩＲスペクトル測定の結果Ｇａ－Ｈ，Ｎ－ＨとしてこのＧａＮ膜中に含まれていた。電子線回折スペクトルでは明確な輝点が見られ結晶が形成されていることがわかった。透過型電子顕微鏡で断面を測定したところ結晶の大きさは１μｍ程度であった。
【００６１】
この微結晶ＧａＮ膜の抵抗を測定したところ１．５×10^{+8}Ωｃｍであり、Ｘｅランプ光を照射したところ、３．５×10^{4} Ωｃｍとなり、明暗比４桁以上の光導電性を示すことが分かった。
（実施例２）
H_2 ガスに対して、高周波コイル２６を介して１３．５６ＭＨｚの高周波で出力１００Ｗで放電を行ったこと以外は実施例１と同じ条件で成膜を行った。
【００６２】
得られた膜組成は、Ｇａ／Ｎ比が０．９９でほぼ化学量論比であり水素量は１３原子％であった。光学Ｇａｐは３．２ｅＶであった。電子線回折スペクトルでは明確な輝点が見られ結晶が形成されていることがでわかった。透過型電子顕微鏡で断面を測定したところ結晶の大きさは０．３－０．７μｍの範囲であった。暗抵抗は、１×10^{+9}Ωｃｍであり、明暗抵抗比は４桁以上であった。
（実施例３）
実施例１と同じ装置、同じ基板を用いて、N_2 ガスをガス導入管２０より１０００ｓｃｃｍ導入し、２．４５ＧＨｚのマイクロ波出力を３００Ｗで放電を行った。
【００６３】
この時、反射波は０Ｗであった。H_2 ガス３００ｓｃｃｍをガス導入管２２より導入し、１３．５６ＭＨｚの高周波で出力１００Ｗで放電を行った。この時、反射波は０Ｗであった。ヒーター１８により基板ホルダー１６の温度を３００℃とした。
【００６４】
この状態でガス導入管３２よりトリメチルガリウム０．５ｓｃｃｍ、５０℃に加温保持されたトリメチルインジウムをN_2 ガスと共に０．５ｓｃｃｍ混合し導入した。更にガス導入管３４よりN_2 ガスで０．１％に希釈したSiH_4 を導入し、ｎ型のａ－Ga_x In_y N_z を成膜した。圧力は０．２Ｔｏｒｒとした。３０分成膜した後、ガス導入管３２とガス導入管３４のそれぞれの弁を閉じた。この時、このまま放電は継続したままにした。この状態で改めてトリメチルガリウム０．５ｓｃｃｍ、トリメチルインジウムを０．５ｓｃｃｍの混合ガスをガス導入管３４より導入し、ビスペンタジエニルマグネシウムをガス導入管３２よりキャリアガスとしてN_2 を用いて１ｓｃｃｍ導入し、ｐ型のａ－Ga_x In_y N_z を３０分成膜した。
【００６５】
得られた膜の膜厚は０．３μｍであった。この膜の組成はGa_x ／In_y ／N_z が０．６５／０．３５／１．１であり、水素は１５原子％であった。この膜の全体の光学Ｇａｐは２．８ｅＶであった。
【００６６】
電子線回折スペクトルでは明確な輝点が見られ結晶が形成されていることがでわかった。透過型電子顕微鏡で断面を測定したところ結晶の大きさは０．１～０．５μｍの範囲であった。Ａｌ基板上の膜に光透過できる１００ＡのＡｕ電極とＳｉウェハーの上下にＡｕ電極を蒸着し、Ｘｅランプにより照射したところ開放電圧で０．８Ｖの光起電力が得られた。
（実施例４）
実施例２と同じ装置、同じ基板を用いて、N_2 ガスをガス導入管２０より１０００ｓｃｃｍ導入し、２．４５ＧＨｚのマイクロ波出力を３００Ｗで放電を行った。
【００６７】
この時、反射波は０Ｗであった。H_2 ガス１００ｓｃｃｍをガス導入管２２より導入し、

１３．５６ＭＨｚの高周波で出力３００Ｗで放電を行った。この時、反射波は０Ｗであった。ヒーター１８により基板ホルダーの温度を４００℃とした。

【００６８】

この状態でガス導入管３２よりトリメチルガリウム１ｓｃｃｍを導入した。膜組成はＧａ／Ｎ比１．０５でほぼ化学量論化に等しいことが分かった。またＨＦＳ測定による水素は５原子％であった。光学Ｇａｐは３．１ｅＶであった。電子線回折スペクトルやＸ線回折スペクトルでは明確な輝点やピークが見られ、微結晶であることを示した。

【００６９】

透過型電子顕微鏡で断面を測定したところ結晶の大きさは１．０～５．０μｍの範囲であった。この微結晶ＧａＮ膜の抵抗を測定したところ２．５×１０$^{+7}$Ωｃｍであり、Ｘｅランプ光を照射したところ、５×１０^{3} Ωｃｍとなり、明暗比４桁以上の光導電性を示すことが分かった。

（実施例５）

実施例４と基板の温度を２５０℃とした以外は同じ条件で膜を作製した。

【００７０】

膜組成はＧａ／Ｎ比０．９８でほぼ化学量論化に等しいことが分かった。またＨＦＳ測定による水素は２８原子％であった。光学Ｇａｐは３．２ｅＶであった。電子線回折スペクトルでは、ぼんやりとしたパターンの中に明確な輝点がみられ微結晶膜であることがわかった。透過型電子顕微鏡で断面を測定したところ結晶の大きさは１０～５０ｎｍの範囲であった。この微結晶的ＧａＮ膜の抵抗を測定したところ４．０×１０$^{+12}$ Ωｃｍであり、Ｘｅランプ光を照射したところ、３×１０^{7} Ωｃｍとなり、明暗比４桁以上の光導電性を示すことが分かった。

（実施例６）

実施例２と同じ装置、同じ基板を用いて、N_2 ガスをガス導入管２０より９００ｓｃｃｍ導入し、２．４５ＧＨｚのマイクロ波出力を２５０Ｗで放電を行った。この時、反射波は０Ｗであった。H_2 ガス３００ｓｃｃｍをガス導入管２２より導入し放電は行わなかった。ヒーター１８により基板ホルダー１６の温度を２５０℃とした。

【００７１】

この状態でガス導入管３２よりトリメチルガリウム３ｓｃｃｍを導入した。得られた膜の膜組成はＧａ／Ｎ比０．９７でほぼ化学量論化に等しいことが分かった。また、このとき炭素（Ｃ）は１２原子％であった。酸素（Ｏ）は０原子％であった。また、ＨＦＳ測定による実施例１～５の試料をもとにＩＲ吸収スペクトルから水素量を求めると２５原子％であった。光学Ｇａｐは３．４ｅＶであった。電子線回折スペクトル、Ｘ線回折スペクトルはぼんやりとしたパターンの中に輝点がみられ微結晶膜であることがわかった。透過型電子顕微鏡で断面を測定したところ結晶の大きさは５～２０ｎｍのものが確認できた。この微結晶的ＧａＮ膜のＸｅランプ光を照射し明暗抵抗比を測定したところ、４桁以上の光導電性を示すことが分かった。

（比較例）

実施例１と同じ装置、同じ基板を用いて、N_2 ガスをガス導入管２０より１０００ｓｃｃｍ導入し、２．４５ＧＨｚのマイクロ波出力を３００Ｗで放電を行った。この時、反射波は０Ｗであった。また、H_2 ガスは５０ｓｃｃｍを導入した。ヒーター１８により基板ホルダー１６の温度を４５０℃とした。

【００７２】

この状態でガス導入管２０よりトリメチルガリウム０．５ｓｃｃｍを導入した。得られた膜の膜組成はＧａ／Ｎ比１．０３でほぼ化学量論化に等しいことが分かった。

【００７３】

また、ＨＦＳ測定とＩＲ吸収強度の検量線を用いて測定した水素量は０．４原子％であった。光学Ｇａｐは３．２ｅＶであった。電子線回折スペクトル、Ｘ線回折スペクトルでは明確な輝点やピークがみられ微結晶膜であることがわかった。

【００７４】

この微結晶ＧａＮ膜の抵抗を測定したところ２．５×１０$^{+6}$Ωｃｍであり、Ｘｅランプ光を照射したところ、５×１０^{4} Ωｃｍとなり、明暗比２桁以上の光導電性を示すことが分かったが、光照射してから平衡に達するまでの時間が数時間以上かかるとともに、Ｘｅランプ光の照射を止めてからも急激な電流値の低下がみられず、光り照射のｏｎ／ｏｆｆによる導電率変化が短時間では殆どなかった。

【００７５】

【発明の効果】

以上のように本発明の微結晶化合物光半導体によれば、高光透過性と高光感度と高速応答性により可視から紫外光までのはば広い光の有効利用が可能となり、また、耐光性、耐熱性、耐酸化性に優れ、高速応答性であり、これらの性質を利用して各種の光半導体素子に利用することができる。また、本発明の製造方法によれば前記特性を有する微結晶光半導体を安全に、かつ、低コストで製造することができる。さらに、本発明の光半導体素子は、高光感度と高速応答性により可視から紫外光までのはば広い光の有効利用が可能であるという優れた特性を有する。

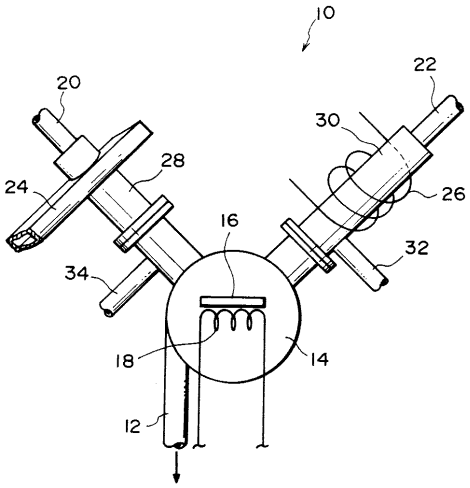
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の非晶質光半導体を製造するための装置の好ましい形態を示す概略図である。

【符号の説明】

１０　半導体製造装置
１２　排気口
１４　真空容器
１６　基板ホルダー
１８　ヒーター
２０、２２　ガス導入管
２８、３０　石英管
２４　マイクロ導波管
２６　高周波コイル
３２、３４　ガス導入管

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
// Ｈ０１Ｌ 21/205 Ｈ０１Ｌ 21/205

審査官 柏崎 康司

(56)参考文献 特開平０２－１９２７７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１７７４２３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１１６６７３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01L 31/04