(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110741479 B
(45)授权公告日 2023.10.13

(21)申请号 201880037796.4
(22)申请日 2018.06.08
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110741479 A
(43)申请公布日 2020.01.31
(30)优先权数据
2017-114559 2017.06.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/022013 2018.06.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/225855 JA 2018.12.13
(73)专利权人 株式会社UACJ
地址 日本东京都
(72)发明人 芦泽公一
(74)专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理有限公司 11728
专利代理师 刘金峰
(51)Int.Cl.
H01L 29/861(2006.01)
H01L 29/24(2006.01)
H01L 29/868(2006.01)
(56)对比文件
WO 2016175251 A1,2016.11.03
JP 2016051825 A,2016.04.11
JP H09215755 A,1997.08.19
US 2016225889 A1,2016.08.04
审查员 程凯芳

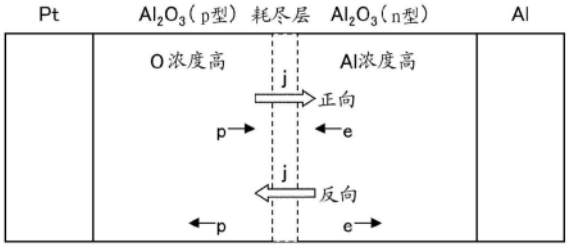
权利要求书2页 说明书17页 附图18页

(54)发明名称

半导体层、振荡元件以及半导体层的制造方法

(57)摘要

本发明提供半导体层、振荡元件以及半导体层的制造方法。半导体层包括将通过使氧化铝膜(Al_2O_3)含有过量的铝(Al)而形成施主能级的n型半导体(Al_2O_3(n型))、与通过使氧化铝膜(Al_2O_3)含有过量的氧(O)而形成受主能级的p型半导体(Al_2O_3(p型))接合而成的pn结。



CN 110741479 B

1.一种半导体层的制造方法,其特征在于,

使金属铝与氧化铝膜的一个表面接触,使探针与上述氧化铝膜的另一个表面接触,在含氧气体中,在作为阳极的上述金属铝与作为阴极的上述探针之间施加产生上述氧化铝膜的介电击穿的电压,使上述氧化铝膜熔融,

在上述熔融的期间,使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应并使其冷却,由此,在上述氧化铝膜的上述金属铝侧生成n型半导体层,在上述氧化铝膜的上述探针侧生成p型半导体层,并且,将上述n型半导体层与上述p型半导体层接合。

2.一种半导体层的制造方法,其特征在于,

使金属铝与氧化铝膜的一个表面接触,使探针与上述氧化铝膜的另一个表面接触,在气体中或者真空中,在作为阴极的上述金属铝与作为阳极的上述探针之间施加产生上述氧化铝膜的介电击穿的电压,使上述氧化铝膜熔融,

在上述熔融的期间,使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应并使其冷却,由此,在上述氧化铝膜的上述金属铝侧生成p型半导体层,在上述氧化铝膜的上述探针侧生成n型半导体层,并且,将上述n型半导体层与上述p型半导体层接合。

3.根据权利要求1或者2所述的半导体层的制造方法,其特征在于,

在使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应时,能够通过调整引起上述熔融盐电解反应的通电电量,来控制上述n型半导体层的施主浓度或者上述p型半导体层的受主浓度。

4.根据权利要求1或2所述的半导体层的制造方法,其特征在于,

在使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应时,使上述探针在与上述氧化铝膜接触的同时移动。

5.根据权利要求1或2所述的半导体层的制造方法,其特征在于,

当使上述探针在与上述氧化铝膜接触的同时移动时,使上述施加电压(1)连续地变化、(2)不连续地变化、(3)使极性在一方向或者两个方向上变化、或者组合上述(1)～(3)变化。

6.一种振荡元件的制造方法,其特征在于,

使金属铝与氧化铝膜的一个表面接触,使探针与上述氧化铝膜的另一个表面接触,在含氧气体中,在作为阳极的上述金属铝与作为阴极的上述探针之间施加产生上述氧化铝膜的介电击穿的电压,使上述氧化铝膜熔融,

在上述熔融的期间,使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应并使其冷却,由此,在上述氧化铝膜的上述金属铝侧生成n型半导体层,在上述氧化铝膜的上述探针侧生成p型半导体层,并且,将上述n型半导体层与上述p型半导体层接合,

通过上述接合形成的耗尽层的厚度为1nm以下。

7.一种振荡元件的制造方法,其特征在于,

使金属铝与氧化铝膜的一个表面接触,使探针与上述氧化铝膜的另一个表面接触,在气体中或者真空中,在作为阴极的上述金属铝与作为阳极的上述探针之间施加产生上述氧化铝膜的介电击穿的电压,使上述氧化铝膜熔融,

在上述熔融的期间,使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应并使其冷却,由此,在上述氧化铝膜的上述金属铝侧生成p型半导体层,在上述氧化铝膜的上述探针侧生成n型半导体层,并且,将上述n型半导体层与上述p型半导体层接合,

通过上述接合形成的耗尽层的厚度为1nm以下。

8.根据权利要求6或者7所述的振荡元件的制造方法,其特征在于,

当使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应时,使上述探针在与上述氧化铝膜接触的同时移动。

9.一种半导体层的制造方法,其特征在于,

使金属铝与氧化铝膜的一个面接触,并使探针与上述氧化铝膜的另一面接触,在含氧气体中,在作为阳极的上述金属铝与作为阴极的上述探针之间施加使上述氧化铝膜介电击穿的电压而使上述氧化铝膜熔融,

在上述熔融期间,在上述氧化铝膜中引起熔融盐电解反应并使其冷却,使得(1)在上述氧化铝膜的上述金属铝侧上形成n型半导体层,或(2)在上述氧化铝膜的上述探针侧上形成p型半导体层。

10.一种半导体层的制造方法,其特征在于,

使金属铝与氧化铝膜的一个面接触,并使探针与上述氧化铝膜的另一面接触,在气体或真空中,在作为阴极的上述金属铝与作为阳极的上述探针之间施加使上述氧化铝膜介电击穿的电压而使上述氧化铝膜熔融,

在上述熔融期间,在上述氧化铝膜中引起熔融盐电解反应并使其冷却,使得(1)在上述氧化铝膜的上述金属铝侧上形成p型半导体层,或(2)在上述氧化铝膜的上述探针侧上形成n型半导体层。

半导体层、振荡元件以及半导体层的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体层、振荡元件以及半导体层的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体领域中，要求高功率、高耐压、高温动作以及高频。尤其是，高耐压很重要，因此，迫切期望带隙比以往的Si基半导体大的宽带隙半导体。相对于Si的带隙为1.12eV，作为宽带隙半导体受到关注的SiC的带隙为2.20～3.02eV，GaN的带隙为3.39eV，带隙更大的宽带隙半导体的开发正在进行中。

[0003] 另外，本发明人对专利文献1中使用以氧化铝为基材的半导体层的振荡元件以及振荡元件的制造方法进行详细研究。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：国际公开第2016/175251号

[0007] 例如，带隙为5.47eV的金刚石作为宽带隙半导体材料受到关注，但是金刚石不是半导体，所以需要通过离子注入来形成施主能级或受主能级。但是，金刚石的离子注入需要高温高压，不能简单地进行。

[0008] 另外，氧化铝的带隙为8.8eV，若能够将其作为宽带隙半导体的材料则是有吸引力的，但是到目前为止，难以在带隙内形成施主能级、受主能级。特别是，受主能级的形成很困难。因为这样的情况，尽管氧化铝作为极优秀的绝缘体已经得到较高的可靠性，但难以使用氧化铝形成p型半导体以及pn结。

[0009] 因此，为了得到以带隙较大的氧化铝为基材的半导体以及使用该半导体的半导体元件、振荡元件，找出在氧化铝的带内填充载流子得到施主能级、受主能级的技术是一个课题。另外，没有将氧化铝半导体化的现有技术文献、关于氧化铝半导体的pn结的现有技术文献。因此，形成以氧化铝为基材的半导体功能的起源亦即pn结是一个课题。

[0010] 然而，如专利文献1所述，本发明人成功以氧化铝为基材制成具有肖特基结的半导体层。另外，本发明人发现，在该半导体层中，使耗尽层厚度极薄，使隧道电流流动，在反向偏压方向上施加电压，从而在电流中看到振荡，并且确认了在规定的高电流密度以下发现该电流振荡。

[0011] 在使用本发明人发明的振荡元件来设计将例如电池等的直流转换为交流的逆变器的情况下，期望通过施加从正向偏置电压侧到反向偏置电压侧的包括零偏置电压在内的宽偏置电压来使电流振荡。

[0012] 但是，该电流振荡仅在施加了反向偏置电压的情况下产生，通过正向偏置电压或者零偏置电压的施加不产生。因此，使用该振荡元件的逆变器电路具备复杂的电路构成。因此，找出通过施加将零偏置电压包含在内且从正向偏置电压侧到反向偏置电压侧的宽偏置电压来使电流振荡的振荡元件、以及其制造方法是一个课题。

发明内容

[0013] 本发明的一方式是基于本发明人的进一步的研究新想到的，其目的在于实现性能比以往更优异的半导体层、振荡元件以及半导体层的制造方法。

[0014] 为了解决上述的课题，本发明的一方式的半导体层包括将通过使氧化铝膜含有过量的铝而形成施主能级的n型半导体、与使氧化铝膜含有过量的氧而形成受主能级的p型半导体接合而成的pn结。

[0015] 本发明的另一方式的半导体层包括通过使氧化铝膜含有过量的氧而形成受主能级的p型半导体。

[0016] 本发明的另一方式的半导体层的制造方法是，使金属铝与氧化铝膜的一个表面接触，使探针与上述氧化铝膜的另一个表面接触，在大气中、含氧气体中或者氧气中，在作为阳极的上述金属铝和作为阴极的上述探针之间施加产生上述氧化铝膜的介电击穿的电压，使上述氧化铝膜熔融，在上述熔融的期间，使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应并使其冷却，由此，在上述氧化铝膜的上述金属铝侧生成n型半导体层，在上述氧化铝膜的上述探针侧生成p型半导体层，并且，将上述n型半导体层与上述p型半导体层接合。

[0017] 本发明的另一方式的半导体层的制造方法是，使金属铝与氧化铝膜的一个表面接触，使探针与上述氧化铝膜的另一个表面接触，在大气中、气体中或者真空中，在作为阴极的上述金属铝与作为阳极的上述探针之间施加产生上述氧化铝膜的介电击穿的电压使上述氧化铝膜熔融，在上述熔融的期间，使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应并使其冷却，由此，在上述氧化铝膜的上述金属铝侧生成p型半导体层，在上述氧化铝膜的上述探针侧生成n型半导体层，并且，将上述n型半导体层与上述p型半导体层接合。

[0018] 优选在使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应时，能够通过调整引起上述熔融盐电解反应的通电电量，来控制上述n型半导体的施主浓度或者上述p型半导体的受主浓度。

[0019] 优选在使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应时，使上述探针在与上述氧化铝膜接触的同时移动。

[0020] 优选当使上述探针在与上述氧化铝膜接触的同时移动时，使上述施加电压(1)连续地变化、(2)不连续地变化、(3)使极性在一个方向或者两个方向上变化、或者组合上述(1)～(3)变化。

[0021] 本发明的另一方式的振荡元件包括将通过使氧化铝膜含有过量的铝而形成施主能级的n型半导体、与通过使氧化铝膜含有过量的氧而形成受主能级的p型半导体接合而成的pn结。

[0022] 本发明的另一方式的振荡元件的制造方法是，使金属铝与氧化铝膜的一个表面接触，使探针与上述氧化铝膜的另一个表面接触，在大气中、含氧气体中或者氧气中，在作为阳极的上述金属铝与作为阴极的上述探针之间施加产生上述氧化铝膜的介电击穿的电压，使上述氧化铝膜熔融，在上述熔融的期间，使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应并使其冷却，由此，在上述氧化铝膜的上述金属铝侧生成n型半导体层，在上述氧化铝膜的上述探针侧生成p型半导体层，并且，将上述n型半导体层与上述p型半导体层接合，通过上述接合形成的耗尽层的厚度为1nm以下。

[0023] 本发明的另一方式的振荡元件的制造方法是，使金属铝与氧化铝膜的一个表面接触，使探针与上述氧化铝膜的另一个表面接触，在大气中、气体中或者真空中，在作为阴极

的上述金属铝与作为阳极的上述探针之间施加产生上述氧化铝膜的介电击穿的电压，使上述氧化铝膜熔融，在上述熔融的期间，使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应并使其冷却，由此在上述氧化铝膜的上述金属铝侧生成p型半导体层，在上述氧化铝膜的上述探针侧生成n型半导体层，并且，将上述n型半导体层与上述p型半导体层接合，通过上述接合形成的耗尽层的厚度为1nm以下。

[0024] 优选在使上述氧化铝膜产生熔融盐电解反应时，使上述探针在与上述氧化铝膜接触的同时移动。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明的一方式，起到实现性能比以往更优异的半导体层、振荡元件以及半导体层的制造方法这样的效果。

附图说明

[0027] 图1是对探针的形状以及探针与试料的位置关系进行说明的示意图。

[0028] 图2是表示测定装置的概略结构的示意图。

[0029] 图3是表示对氧化铝膜进行了电火花的情况下的电压以及电流特性的曲线图。

[0030] 图4是表示I-V特性测定结果的曲线图。

[0031] 图5是表示I-V特性测定结果的曲线图。

[0032] 图6是半导体层剖面的TEM观察结果。

[0033] 图7是半导体层的EDS分析结果。

[0034] 图8是表示半导体层的概略结构的示意图。

[0035] 图9是表示将金属铝作为阳极，将探针作为阴极，通过电火花高温熔融的情况下的半导体层内的反应的示意图。

[0036] 图10是表示图9的半导体层温度下降到比熔点稍低的情况下的半导体层内的反应的示意图。

[0037] 图11是表示图10的半导体层温度下降到室温的情况下的半导体层的构成的示意图。

[0038] 图12是表示将金属铝作为阳极，将探针作为阴极，通过电火花形成的pn结二极管的构成的示意图。

[0039] 图13是表示图8的半导体层所包含的pn结的构成的示意图。

[0040] 图14是表示将金属铝作为阴极，将探针作为阳极，通过电火花高温熔融的情况下的半导体层内的反应的示意图。

[0041] 图15是表示图14的半导体层温度下降到比熔点稍低的情况下的半导体层内的反应的示意图。

[0042] 图16是表示图15的半导体层温度下降到室温的情况下的半导体层的构成的示意图。

[0043] 图17是表示将金属铝作为阴极，将探针作为阳极，通过电火花形成的pn结二极管的构成的示意图。

[0044] 图18是对在使探针前端扫描的同时生成氧化铝膜的方法进行说明的图。

[0045] 图19是在使探针前端扫描的同时分解氧化铝层的方法进行说明的图。

[0046] 图20是表示探针前端的扫描模式的一个例子的图。

[0047] 图21是表示振荡元件的构成的示意图。

[0048] 图22是表示pn结中的耗尽层的构成的示意图。

[0049] 图23是表示耗尽层的厚度极薄的情况下的图22的耗尽层的构成的示意图。

[0050] 图24的(a)、(b)是表示振荡时的I-V特性测定结果的曲线图。

[0051] 图25是表示振荡时的电流波形的曲线图。

[0052] 图26是表示低载流子浓度中的耗尽层内的电场的状况的示意图。

[0053] 图27是表示高载流子浓度中的耗尽层内的电场的状况的示意图。

[0054] 图28是对在高载流子浓度中施加到最内层离子间的力进行说明的示意图。

[0055] 图29是对在高载流子浓度中施加到最内层离子间的力进行说明的示意图。

具体实施方式

[0056] 〔材料〕

[0057] 用于通过电火花法形成半导体层的膜是离子键比共价键更大的金属化合物，并且，若是绝缘体或者导电性极小的物质则均能够使用。例如，能够使用氧化铝、氧化钛等金属氧化物、氢氧化铝等金属氢氧化物、氮化铝等金属氮化物等。并且，能够使用如勃姆石那样氧化铝中包含水分子这样的化合物。

[0058] 另外，用于通过电火花法形成半导体层的膜中的金属离子种类也可以不与其基板的金属相同。例如，也能够是通过在金属铝上溅射氧化锆形成的膜、或者通过化学转换处理在金属铝表面形成的膜。

[0059] 在基板是金属铝的情况下，能够使用铝合金作为金属铝。即，除了4N以上的高纯度铝、纯铝(1000系列)以外，Al－Mn系合金(3000系列)、Al－Si系合金(4000系列)、Al－Mg系合金(5000系列)、Al－Cu－Mg系合金(2000系列)、Al－Mg－Si系合金(6000系列)、Al－Zn－Mg系合金(7000系列)均能够使用。

[0060] 在膜的材料为金属氧化物的情况下，其大多数为透明氧化物。即使通过电火花法半导体化，若带隙较大，则在可见光域也没有能量的吸收，所以成为透明氧化物半导体。

[0061] 另外，作为用于与上述的膜材料接触并产生电火花的探针材料，能够使用铂金、不锈钢、铜、碳等导电性良好的物质。因为由于电火花而成为高温，所以优选耐热性高的材料。虽然铂金是优异的材料，但成本较高。能够使用在Si的芯材的最外表面镀有铂金的材料等。

[0062] 〔实施方式1〕

[0063] 若基于图1～图17对本发明的实施方式1进行说明，则如以下所述。此外，在各实施方式中，对相同的部分标注相同的附图标记，在附图中标注了相同的附图标记的部件适当地省略重复说明。另外，各实施方式所记载的构成的尺寸、材质、形状、相对配置、加工方法等只不过是一个例子，本发明的技术范围不应该被这些记载限定解释。并且，附图是示意性的内容，尺寸的比率、形状也有与实际情况不同的情况。

[0064] ＜半导体层＞

[0065] 对本实施方式1的半导体层进行说明。本实施方式1的半导体层通过对氧化铝膜进行电火花的方法形成。下面示出其一个例子。

[0066] (试料以及装置)

[0067] 如图1所示，准备在金属铝103的表面覆盖氧化铝膜102的试料。直径100nm左右的电流通过点分散存在于自然氧化膜。因此，若对使探针101与自然氧化膜接触的试料施加高电压，则短路电流流过电流通过点，即使施加高施加电压也不会产生电火花，其结果，不能形成半导体层。因此，预先在金属铝103的表面涂覆氧化铝膜102。氧化铝膜102的涂覆方法有溅射法、阳极氧化法、大气加热法、勃姆石处理法等。此外，也存在涂覆的氧化铝膜102中包括水，不是纯粹的氧化铝的情况。例如，勃姆石的分子式是$Al_2O_3 \cdot H_2O$，包括1分子的水。氧化铝膜102的膜厚为5～100nm。

[0068] 接下来，准备手动探测器20，安装有图1所示的构成的探针101。在探针101中，刮削直径0.2mm的铂金线(H材)的探针前端101a，使探针前端101a的与试料的接触面的直径为0.02mm。探针的根部缠绕成螺旋状，由此，能够通过弹簧作用使探针的前端以低压力与试料接触。

[0069] 准备图2所示的装置10，测定对试料的电压施加和试料的I-V特性。使探针前端与氧化铝膜接触，对金属铝与探针之间施加电压，产生由电火花引起的介电击穿。从直流稳压电源11输出的施加电压可变。在图2中，使金属铝侧为阳极(正)。在金属铝侧为阴极(负)的情况下使直流稳压电源的极性相反即可。如图2所示，将开关箱13(内置簧片继电器)的正侧经由限流电阻15连接到安装于手动探测器20的金属铝侧，将开关箱13的负侧经由电流测定用的分流电阻14连接到探针。通过切换开关22，将金属铝侧及探针与I-V测定器23连接，测定试料的I-V特性。使用高耐压·浮动输入示波器12测定施加到试料的电压以及流过试料的电流。

[0070] 作为金属铝，使用1085铝(12mm×30mm，厚度20μm)，对试料表面进行勃姆石处理。勃姆石处理通过使试料浸入95℃的纯水中30s，并水洗、干燥来进行。勃姆石膜是绝缘性的，所以要锉掉试料的一部分，以除去勃姆石膜，以便能够通电。使用图1所示的探针，将试料放置到图2所示的手动探测器20，利用机械手21调整探针前端位置以使前端与勃姆石处理膜接触。在探针前端约0.01N的力施加到勃姆石膜。

[0071] (通电)

[0072] 将图2的限流电阻15设为100Ω，将分流电阻14设为100Ω，将电流直流稳压电源的输出设为36V，并关闭开关箱13的开关。在探针前端与金属铝之间产生电火花。在使探针前端接触的部分形成有厚度30nm左右的半导体层。由示波器12测定此时施加到试料的电压和流过试料的电流。图3示出其结果。

[0073] 关闭开关的时机是－0.28μs，但实际上电流值超过0.05A时已实施了触发，所以将实施触发的时刻设为0μs。因为使用通用的直流电源，所以－0.28～0μs的期间为电源的备用状态，因此，在该期间，输出不会达到设定为输出的36V，而输出大约20V的电压。在20V的电压中不产生电火花，几乎不流通电流。

[0074] 在0μs瞬间对试料施加36V，但电火花的电流流通，电压立刻降低为大约10V左右。电流值大约为0.1A。该状态持续0.3μs。考虑到在该期间，电火花继续，皮膜成为高温，成为熔融状态，皮膜变厚。另外，虽然该间电压有较大的振动，但尚不清楚这是在关闭开关时出现的起因于装置侧的电感等电抗的过渡现象、还是由材料固有特性引起的。若经过0.3μs则电压降低为大约0V，电流增加为0.17A。在图3中，只示出到经过1μs为止。其后虽然维持该状态，但在60s之前电流和电压没有变化。认为0.3μs以后在半导体层流通有隧道电流、或者皮

膜的电子状态金属化而电流流通。将在后面描述其理由。通电结束后，探针维持原来的状态，将图2中的开关22的结线切换到右侧，即I-V测定。

[0075] (I-V测定结果)

[0076] 进行了这样得到的半导体层的I-V测定。图4示出其结果。以0.1V/s的速度扫描－0.6～1.0V的电压范围。在－0.55～+0.2V之间得到几乎直线的关系。在该电压范围中，认为在金属铝与探针之间流动有隧道电流或者由皮膜的电子状态金属化引起的电流。在－0.55V以下和+0.2V～+0.55V间，偏离直线关系流动有大电流。另外，在+0.55～+1.0V之间，电流几乎不流动。目前尚不知道在这样宽的电压范围内偏离直线关系的理由，但认为半导体层的载流子行为处于不稳定的状况。此外，如果金属铝和探针短路，则在I-V特性的整个电压区域可能成为直线关系。只要在整个电压区域不为直线关系，可以说－0.55V～+0.2V中的直线关系是所形成的半导体层固有的特性。

[0077] 接下来，将图2所示的限流电阻15从100Ω变更为1kΩ，移动探针前端，使探针前端在同一试料的其它的场所与勃姆石处理膜接触，通过与上述相同的方法产生电火花来形成半导体层。此时的试料的电压、电流是与图3几乎相同的行为，但熔融盐的电解时间减少为30ns左右，电流减少为0.03A左右。熔融盐电解的反应所需要的电量是上述的例子的1/100左右。图5示出这里生成的半导体层的I-V特性。示出了在电压为－0.6V以下流动有负的电流，在其以上的电压不流动电流，所谓的整流特性。在半导体层中形成有pn结，半导体层的金属铝侧为n型半导体，探针侧为p型半导体。

[0078] 此外，这里，在如以下那样的广义上使用“熔融盐”。即，即使不是完全的熔融盐，在混合了固体状态的固液混合体中，也能够进行铝离子以及氧离子的由电解引起的移动(电泳)。因此，即使是固液混合状态，也表达为“熔融盐”。

[0079] 根据上述2个例子的结果可知，若通过电火花施加到熔融盐电解的电量较大则半导体层的载流子浓度变大，能够成为pn结部的耗尽层的厚度变小，流动有隧道电流或者通过皮膜的电子状态金属化引起的电流；若通过电火花施加给熔融盐电解的电量小则半导体层的载流子浓度变小，能够成为pn结部的耗尽层的厚度变厚。

[0080] 以上的说明示出将金属铝侧作为阳极(正侧)，将探针侧作为阴极(负侧)使氧化铝膜产生电火花而形成半导体层的方法，其结果，示出氧化铝膜的金属铝侧为n型半导体，氧化铝膜的探针侧为p型半导体层。

[0081] 与此相对，也能够通过将金属铝侧作为阴极(负侧)，将探针侧作为阳极(正侧)使氧化铝膜产生电火花来形成半导体层。此时，氧化铝膜的金属铝侧为p型半导体，氧化铝膜的探针侧为n型半导体层。

[0082] (利用本方法的半导体构成的推断)

[0083] (半导体层的构成元素)

[0084] 如上述那样，本发明的一实施方式的半导体层通过由于电火花使氧化铝膜介电击穿而形成。为了确认通过电火花形成的半导体层的构成，进行半导体层的剖面TEM(透射式电子显微镜)拍摄和EDS分析(元素分析)。在TEM拍摄中，用FIB(聚焦离子束)使半导体层的剖面成为薄膜以成为试料。

[0085] 图6示出拍摄到的试料。如图6所示，AA是金属铝的自然氧化膜的线，线的下侧是金属铝的组织，线的上侧是为了制成TEM观察试料而进行的填充剂。由点线包围的部分的中央

部分是半导体层。金属铝存在较大的凹陷，沿着凹陷的其上侧的层是半导体层。其厚度是5～100nm，但最大的厚度部分的上侧是探针前端的位置。

[0086] 图7示出对由图6的点线包围的部分的半导体层的最厚的部分和其周边进行EDS分析得到的结果。位于BF(明视场像)的中央的是半导体层，其上部的富士山型部分的顶点是探针前端位置。半导体层的下侧是金属铝，上侧是试料制成时使用的填充剂。其他的5枚为Al、O、Pt、C、Ga的EDS分析结果。另外，最右侧的图是放大各EDS分析结果的四边框的部分，示出半导体层的物质构成的示意图。

[0087] 若仔细观察半导体层内的Al和O的分布，则Al在下侧的金属铝侧为高浓度，O在上侧的填充剂侧(成为分析试料之前为大气侧)为高浓度。若与BF像相比较观察Al的分布，则看起来Al较浓的部分以大约15nm的厚度沿着Al金属表面呈带状存在。该部分被认为是非化学计量地Al_2O_3的O^{2-}缺乏而Al^{3+}过量存在的部分(N^{++})。另外，若观察O的分布，则看起来O较浓的部分大约以15nm的厚度沿着半导体层皮膜的表面呈带状存在。该部分被认为是非化学计量的Al_2O_3的Al^{3+}缺乏而O^{2-}过量存在的部分(P^{++})。

[0088] 图8的左侧是在图7的半导体层的构成示意图追加了探针前端(Pt)的图。图8的右侧3图示出由于通过半导体层的电流路径的差异有3种半导体层构成。认为在包括半导体层较厚的部分(70nm左右)的aa的剖面，在N^{++}(Al^{3+}过量部分)与P^{++}(O^{2-}过量部分)之间存在化学计量或者接近化学计量的组成的Al_2O_3。该Al_2O_3没有新的能级，所以没有导电性。另外，认为ab的剖面是N^{++}和P^{++}接近的部分，如后述那样，在该部分形成有耗尽层，形成有pn结。并且，认为ac的剖面中N^{++}和P^{++}交叉混合。认为Al^{3+}过量部分和O^{2-}过量部分引起离子键，存在化学计量或者接近化学计量的组成的Al_2O_3。因此，该剖面也与aa剖面相同地没有导电性。

[0089] 根据以上的元素分析的结果可知，通过电火花法形成的半导体层是氧化铝膜，但Al偏析于金属铝侧，O偏析于半导体层表面侧的非常特殊的结构，并且pn结存在于非常有限的部分。

[0090] 此外，在通过本发明的电火花法形成半导体层的情况下，上述ab的剖面面积较小，但必然存在于P^{++}和N^{++}交叉的部分，所以是非常有再现性的制造方法。

[0091] 认为通过本发明的一实施方式得到的半导体层的构造是非晶体。因为认为由于到氧化铝层通过电火花熔融后冷却成为固体为止的时间极短而难以结晶化。如Si半导体那样，共价键的半导体在键合的大小上有方向性，所以若没有结晶性则不能得到载流子传导路径，但如氧化铝那样，离子键较强的半导体在键合的大小上没有方向性，所以即使是非晶体也能够确保载流子传导路径。由此，即使是非晶体也得到半导体特性。

[0092] (半导体层的形成过程的推断)

[0093] (在使金属铝为正，使探针为负产生电火花的情况)

[0094] 对成为具有这样的极特殊的元素构成的半导体层的理由进行推断。

[0095] 首先，示出在电火花时，使金属铝为正，使探针为负的情况。

[0096] 图9示出作为绝缘体的氧化铝膜通过电火花熔融的状态。在电火花时，如图3所示，电火花电流在短时间流动，但在该期间，氧化铝膜成为熔点以上的高温，成为熔融盐。氧化铝膜的熔点是2072℃。在熔点以上的温度下根据(1)式以及(2)式产生熔融盐电解，如(3)式那样Al^{3+}和O^{2-}积蓄而半导体层变厚。

[0097] 阳极反应(Al金属侧)$Al \rightarrow Al^{3+}+3e$ (1)

[0098] 阴极反应(探针侧)$O_2+4e\rightarrow 2O^{2-}$ (2)

[0099] 总反应$4Al+3O_2\rightarrow 4Al^{3+}+6O^{2-}$ (3)

[0100] 若电火花结束,则温度下降,但温度下降速度在半导体层内完全不均匀,固体和液体混合并部分固化以形成Al_2O_3。保持熔融状态的部分还被离子化,或者固体的Al_2O_3在室温下是绝缘体,但在熔点附近的高温下具有电子传导性,并且,通过这两方的理由,如图10所示那样继续引起上述阳极反应、阴极反应。在半导体层的金属铝侧,Al^{3+}离子过量,但为了保持电中性,能够在半导体层内形成新的施主能级。另一方面,在探针侧O^{2-}离子过量,但为了保持电中性,能够在半导体层内形成新的受主能级。

[0101] 若温度进一步下降到室温,则认为形成图11所示的构成的半导体层。半导体层的金属铝侧为Al浓度过量的n型半导体,探针侧(Pt侧)为O浓度过量的p型半导体。两者成为pn结,在其键合部产生耗尽层。耗尽层的厚度通过新产生的施主能级的载流子浓度和受主能级的载流子浓度决定,但根据半导体层的剖面EDS分析结果等推断载流子浓度的最大值是极高的浓度(10^{27}～10^{29}个/m^3),耗尽层的厚度为1nm以下,隧道电流容易流动。或者,认为由于载流子浓度极高,所以皮膜的电子状态金属化而得到较高的导电性。

[0102] 图12示出将金属铝作为阳极,将探针作为阴极,通过电火花形成的pn结二极管的例子。

[0103] 虽然推断为通过以上的机制形成有pn结的二极管,但认为通过电火花法实际上能够形成pn结的部分的面积较小。将图8所示的aa、ab、ac中的半导体构成纵横反转来在图13示出。认为在aa的中间存在Al_2O_3层,但该部分的载流子浓度较低,没有导电性或者几乎没有导电性。Ab是能够形成上述的pn结的状态。认为Ac中Al^{3+}过量部和O^{2-}过量部混合,它们反应并离子键合生成Al_2O_3。认为与aa相同地,该部分的载流子浓度较低,没有导电性或者几乎没有导电性。推断为实际的半导体元件在ab的部分工作。

[0104] (使金属铝为负,使探针为正产生电火花的情况)

[0105] 接下来,示出在电火花时,使金属铝为负,使探针为正的情况。

[0106] 图14示出在金属铝上在能够产生电火花的范围较厚地存在氧化铝膜,并通过电火花而作为绝缘体的氧化铝膜熔融的状态。在电火花时,电火花电流在短时间流动,但在该期间,氧化铝膜成为熔点以上的高温,成为熔融盐。在熔点以上的温度下根据(4)、(5)式产生熔融盐电解,如(6)式那样Al^{3+}和O^{2-}被消耗而成为金属铝和氧,半导体层变薄。

[0107] 阴极反应(金属铝侧)$Al^{3+}+3e\rightarrow Al$ (4)

[0108] 阳极反应(探针侧)$2O^{2-}\rightarrow O_2+4e$ (5)

[0109] 总反应$4Al^{3+}+6O^{2-}\rightarrow 4Al+3O_2$ (6)

[0110] 若电火花结束则温度下降,但温度下降速度在半导体层内不完全均匀,固体和液体混合部分固化以形成Al_2O_3。保持熔融状态的部分还被离子化、或者固体的Al_2O_3在室温下是绝缘体,但在熔点附近的高温下具有电子传导性,进一步通过这两方的理由,如图15所示那样,继续引起上述阴极反应、阳极反应。虽然在半导体层的金属铝侧,O^{2-}离子过量,但为了保持电中性,能够在半导体层内形成新的受主电位。另一方面,虽然在探针侧,Al^{3+}离子过量,但为了保持电中性,能够在半导体层内形成新的施主能级。

[0111] 若温度进一步下降到室温,则认为形成有图16所示的构成的半导体层。半导体层的金属铝侧为O(氧)浓度过量的p型半导体,探针侧(Pt侧)为Al浓度过量的n型半导体。两者

为pn结，在其键合部产生耗尽层。耗尽层的厚度通过新产生的施主能级的载流子浓度和受主能级的载流子浓度决定，但推断为半导体层的载流子浓度的最大值是极高的浓度(10^{27}～10^{29}个/m^3)，耗尽层的厚度为1nm以下，隧道电流容易流动。或者，认为由于载流子浓度极高，所以皮膜的电子状态金属化而得到较高的导电性。

[0112] 图17示出将金属铝作为阴极，将探针作为阳极，通过电火花形成的pn结二极管的例子。省略半导体层剖面的说明。

[0113] 〔实施方式2〕

[0114] (利用扫描法的半导体层的规模扩大化)

[0115] 若基于图18～图20对本发明的实施方式2进行说明，则如以下所述。

[0116] (扫描的目的)

[0117] 在使探针接触在金属铝上生成的氧化铝膜时，若固定探针的位置，使电火花电流流过金属铝与探针之间，则即使生成的半导体层或者分解的氧化铝膜较大，也难以使其以直径1～2μm左右增大。为了实现半导体层的规模扩大化，认为通过使电火花电流流动并且使与氧化铝膜接触的探针移动，能够进一步增大半导体层的面积、体积。将本方法称为“扫描法”，示出生成的半导体层或者分解的氧化铝膜与电火花电量的关系及其具体的方法。

[0118] (扫描法的原理)

[0119] (电火花时的电气化学反应)

[0120] 认为在使探针与在金属铝上生成的氧化铝膜接触，使电火花电流流过金属铝与探针之间的情况下，氧化铝膜在1μs以下的极短时间熔融，在使金属铝侧成为阳极(正)的情况下产生(7)式的熔融盐反应，在使金属铝侧成为阴极(负)的情况下产生(8)式的熔融盐反应。

[0121] 在使金属铝侧成为阳极的情况下$4Al+3O_2 \rightarrow 4Al^{3+}+6O^{2-}$ (7)

[0122] 在使金属铝侧成为阴极的情况下$4Al^{3+}+6O^{2-} \rightarrow 4Al+3O_2$ (8)

[0123] 该反应对于1mol的Al_2O_3(实际为$2Al^{3+}+3O^{2-}$)生成((7)式)或者分解((8)式)消耗6F(法拉)的电量。若将Al_2O_3的分子量设为M(101.96g/mol)，密度ρ(4.0×10^6g/m^3)，则每1mol的Al_2O_3的体积为M/ρ(m^3/mol)。通过1F生成或者分解的Al_2O_3的体积是M/6ρ(m^3/F)。若代入M、ρ，则通过1C生成或者分解的Al_2O_3的体积为$M/(6\rho F_c)=4.4\times10^{-11}$($m^3$/C)。

[0124] 其中，F_c是法拉常量(1F＝96500C)。

[0125] 因此，通过Q(C)的电量生成的半导体层的体积或者分解的Al_2O_3的体积V_m(m^3)为$V_m=MQ/(6\rho F_c)=4.4\times10^{-11}\cdot Q$ (9)。

[0126] 接下来，若将阿伏伽德罗常数设为A_v(6.022×10^{23}个/mol)，则Al_2O_3的密度N_{AO}(个/m^3)为$N_{AO}=\rho A_v/M$ (10)。

[0127] 若将电流设为i(A)，将通电时间设为t(s)，则与半导体形成有关的电量Q(C)为Q＝it (11)，

[0128] 若将生成n mol的Al_2O_3的电量设为Q_n(C)，将法拉常量设为F_c(c/mol)，则通过$Q_n=6F_cn$，而成为$n=Q_n/(6F_c)$ (12)。

[0129] 通过(11)式，成为$n=it/(6F_c)$ (13)，

[0130] 另外，若将n mol的Al_2O_3的生成数、分解数设为ΔN_{AO}，则

[0131] $\Delta N_{AO}=A_vn/V_m$ (14)。

[0132] 通过(13)式,成为

[0133] $\Delta N_{AO}=A_v it/(6F_c V_m)$ (15)。

[0134] 因为对于Al_2O_3 1mol,Al^{3+}产生2mol,所以若将n mol的Al的生成数、分解数设为ΔN_{Al},则

[0135] $\Delta N_{Al}=A_v it/(3F_c V_m)$ (16)。

[0136] 因为对于Al_2O_3 1mol,O^{2-}产生3mol,所以若将n mol的O的生成数、分解数设为ΔN_0,则

[0137] $\Delta N_0=A_v it/(2F_c V_m)$ (17)。

[0138] (使金属铝侧为阳极的情况下的熔融盐反应)

[0139] 接下来,对作为使探针的前端位置在氧化铝膜表面201上移动的方法之一的扫描方法进行描述。图18示出使探针与金属铝上的氧化铝膜表面201接触,使金属铝侧为阳极通过(7)式的反应式利用扫描形成的半导体层(生成中的半导体层202以及生成的半导体层203)的概念图。与探针前端的面积相比实际与氧化铝膜表面201接触的面积变小,但这里,假设在u_1(m)×u_2(m)的长方形区域接触。使电火花电流i(A)流过金属铝与探针之间,并且使探针以恒定速度v(m/s)向箭头的方向扫描生成半导体层。通过电火花,半导体层的厚度增加而生成到h(m)。通过使扫描连续,形成宽度u_2(m)、厚度h(m)的长方体状的半导体层。认为在实际的操作中使施加电压恒定地进行扫描,所以电火花电流i虽然变动也几乎稳定在恒定值,这里为了方便记载为恒电流。

[0140] 通过电火花电流i生成半导体层的时间,即探针前端的接触面通过$u_1\times u_2$的区域的时间t为$t=u_1/v$。

[0141] 另外,通过的电量Q为$Q=u_1 i/v$ (18)。

[0142] 在t的时间生成的半导体层的体积V_m为$V_m=u_1u_2h$,所以

[0143] $h=V_m/(u_1u_2)$ (19)。

[0144] 若将(9)式以及(18)式代入(19)式,则

[0145] $h=4.4\times10^{-11}\cdot i/(u_2v)$ (20)。

[0146] 由此,

[0147] $i=2.3\times10^{10}\cdot u_2vh$ (21)。

[0148] 这里,将与探针前端接触面的扫描方向成直角方向的宽度(u_2)设为10μm,将扫描速度(v)设为14.6μm/s,将生成的半导体层的厚度(h)设为50nm,来计算所需要的电火花电流值(i)。若将$u_2=1.0\times10^{-5}$(m)、$v=14.6\times10^{-6}$(m/s)、$h=5.0\times10^{-8}$(m)代入(21)式,则$i\fallingdotseq1.7\times10^{-7}$(A),需要0.17μA的电火花电流值。

[0149] (使金属铝侧为阴极的情况下的熔融盐反应)

[0150] 图19示出使探针与金属铝上的氧化铝膜表面301接触,使金属铝侧成为阴极通过(8)式的反应式利用扫描形成的半导体层(分解中的半导体层302以及分解后的半导体层303)的概念图。该情况下,通过氧化铝膜的分解形成有半导体层,所以通过扫描而成为氧化铝膜凹陷的状态。半导体层由剩余的氧化铝膜形成。因此,需要选择制作条件,以使金属铝上的氧化铝膜的厚度比通过扫描凹陷的高度厚。若将上述的图18的详细说明中的“生成”替换为“分解”,则图19的详细说明全部相同,所以这里省略。

[0151] (扫描的方法)

[0152] 图20示出扫描模式的例子。为了生成或者分解半导体层，而通过保持将探针与氧化铝膜接触的状态进行扫描，来在a(m)×b(m)的区域形成半导体层。在某个瞬间形成半导体层的区域U是在探针的前端与氧化铝膜接触而电火花电流流过该部分整体的部分，为上述的$u_1 \times u_2$。使探针前端在a×b区域内以速度v如箭头那样在电火花电流i流动的同时扫描。

[0153] 第一次的扫描是将探针移动到图20的开始地点使探针前端与试料接触，并施加电火花电压V使i导通后立即沿着最上行m_1从左向右移动的动作。在右端使V为零并暂时使探针离开试料使i截止，通过改行r_1移到下行并移动到第二行的左端。

[0154] 第二次的扫描是在第二行的左端使探针前端再次与试料接触，并施加电压V使i导通后立即沿着第二行m_2从左向右移动的动作。在右端使V为零使探针离开试料使i截止，通过改行r_2移到下行并移动到第三行的左端。

[0155] 重复该往复，探针前端达到b的最终行右端时结束扫描。此时，若将纵轴的分辨率设为p，则纵轴的间距为b/p(m)。

[0156] 这里，若有$u_2 = b/p$的关系，则在计算上扫描的a×b的整个区域，半导体层的生成或者氧化铝膜的分解以均匀的厚度产生。若有$u_2 < b/p$的关系，则不产生半导体层的生成或者氧化铝膜的分解的部分呈线状地产生，若是$u_2 > b/p$的关系，则半导体层的过量生成部分或者氧化铝膜的过量分解部分呈线状地产生。实际上有偏离计算的情况，所以通过反复进行试制和条件变更，能够形成规模扩大的半导体层。

[0157] (扫描的条件设定)

[0158] 这里，对于想通过电火花电流形成的半导体层的载流子浓度求出与设定的扫描条件的关系。虽然载流子浓度有根据被过量注入的Al^{3+}离子浓度增加的施主能级的施主密度、根据过量注入的O^{2-}离子浓度增加的受主能级的受主密度，但这里，取施主密度，即Al^{3+}离子浓度为例进行计算。

[0159] Al^{3+}离子浓度C_{Al}(个/m^3)是氧化铝膜的通过电火花得到的Al的生成或者分解浓度ΔN_{Al}(个/m^3)乘以效率η_{Al}得到的值，所以(16)式如以下所示。

[0160] $$C_{Al} = \eta_{Al} \Delta N_{Al} = \eta_{Al} A_v it/(3F_c V_m) \quad (22)$$

[0161] 这里，$V_m = u_1 u_2 h$，$t = u_1/v$，所以若将这些代入(22)式，则

[0162] $$C_{Al} = \eta_{Al} \cdot A_v/(3F_c u_2 h) \cdot i/v$$

[0163] 因此，扫描中的探针的扫描速度v(m/s)、通电电流i(A)、氧化铝膜的生成或者分解厚度h(m)、与探针的扫描方向成直角的宽度u_2(m)、载流子生成效率η_{Al}、Al^{3+}离子浓度C_{Al}(个/m^3)由(23)式表示。

[0164] $$C_{Al} = 2.08 \times 10^{18} \cdot i/(u_2 hv) \cdot \eta_{Al} \quad (23)$$

[0165] (扫描装置的规格)

[0166] 调查了装置的规格，确认是否能够在日本电子制扫描式探针显微镜JSPM-5200安装导电性探针来形成半导体层。其结果，与利用扫描法的半导体层形成有关的装置的规格按照表1所示。

[0167] [表1]

[0168] 表1关于扫描法的JSPM-5200的规格

[0169]

项目	规格
最大施加电压	±60V

最大电流	1μA、100nA、10nA
扫描最大范围	25μm×25μm
分辨率	512×512、1024×1024
扫描速度	488nm/s～732μm/s

[0170] 在本装置中，能够进行对探针与试料之间施加恒压的扫描，但不能进行恒流扫描。但是，通过测定电流的范围设定，能够设定最大电流。

[0171] (利用扫描法的生成计算)

[0172] (高载流子浓度半导体层的形成)

[0173] 使用JSPM-5200对利用扫描法的半导体层的形成进行了计算。作为一个例子，利用(23)式计算根据(7)式的电流方向上的使作为基体的氧化铝膜为自然氧化膜，使C_{Al}成为高浓度1×10^{28}(个/m^3)的情况下的电流值i。若将探针前端宽度U_2设为1×10^{6}m(1.0μm)，将半导体层形成高度h设为2×10^{-8}m(20nm)，将扫描速度v设为1.46×10^{-5}m/s(14.6μm/s)，将载流子生成效率η_{Al}设为0.1，则$i=1.4\times10^{-8}$(A)，即，14nA。若使用最大电流10nA的范围，则尽管C_{Al}稍低也能够形成半导体层。

[0174] (低载流子浓度半导体层的形成)

[0175] 对根据(7)式的电流方向上的使C_{Al}为低浓度1×10^{25}(个/m^3)的情况进行了研究。因为浓度与上述高浓度的情况相比低3个数位，所以需要使电流值低3个数位、或使速度提高3个数位、或者改变两方的设定，但均成为超过该装置的规格范围的设定。因此，在本装置中不能形成低载流子浓度半导体层。限定于高载流子浓度。

[0176] (进一步的面积放大)

[0177] 如上述那样1次的扫描的范围被限制为25μm^2，所以为了进一步扩大范围需要进行多次扫描。但是，即使是1次的测定时间为30分钟的情况下，若是多次也需要长时间。另外研究进一步的面积的放大。

[0178] (其他的面积放大法)

[0179] 目前为止示出的半导体层通过电火花法同时生成p型半导体和n型半导体，并形成pn结。实际上，为了成为二极管、晶体管等半导体元件、振荡元件，这些方法不一定是适合量产的方法。

[0180] 在本半导体元件中，也优选能够通过作为现有的半导体制造技术的溅射形成薄膜、通过光刻和蚀刻形成元件构造。因此，示出利用溅射得到本发明的半导体层的方法。

[0181] 通过电火花法形成的半导体层例如图8所示那样最表面存在O^{2-}过量的p型半导体层。遮盖该部分(面)以外进行靶材和溅射处理，形成半导体元件。为了得到Al^{3+}过量的n型半导体层，能够进行上述溅射并直至提取出n型半导体层为止进行溅射、或者使电火花时的电流方向相反切换阳极和阴极，使表面成为n型半导体层，并使其成为靶材。另外，为了放大靶材的面积，也能够进行上述的扫描。

[0182] 为了使用该方法得到pn结，例如能够通过如下的方式进行，即，将Al^{3+}过量的半导体层作为靶材通过溅射在铝基板(兼作阴极集电材)上形成n型半导体的薄膜，接下来，将O^{2-}过量的半导体层作为靶材，通过溅射在上述n型半导体薄膜上形成p型半导体薄膜，进一步，在p型半导体层安装阴极端子。

[0183] 能够通过改变电火花时的电量来控制半导体层的载流子浓度。另外，也能够通过

也使用其他的材料反复进行溅射、光刻、以及蚀刻来制造MOS-FET等半导体元件。

[0184] 〔实施方式3〕

[0185] (振荡元件)

[0186] 若基于图21～图29对本发明的实施方式3进行说明,则如以下所述。

[0187] (与专利文献1的比较)

[0188] 首先,在对本发明的一方式的半导体层进行详细的说明之前,对具备该半导体层的振荡元件的概要进行描述。本发明人通过专利文献1对上述振荡元件进行了详细说明。振荡元件的以下的说明是专利文献1的公开内容的一部分,更详细的内容请参照专利文献1。

[0189] 图21是示意性地表示本实施方式的振荡元件的主要部分构造的剖视图。振荡元件的构造与通过上述的图17所示的电火花法形成的pn结的二极管相同。

[0190] 图22示出耗尽层的构成。在n型半导体中,从Al_2O_3缺乏O而Al过量,存在Al^{3+}的阳离子和用于保持电中性的电子。在p型半导体中,从Al_2O_3缺乏Al而O过量,存在O^{2-}的负离子和用于保持电中性的空穴。n型半导体和p型半导体接合的附近,n型半导体的电子和p型半导体的空穴键合而消失,产生电子和空穴都不存在的部分,该部分是耗尽层。

[0191] 能够通过使耗尽层极薄来形成振荡元件。其厚度需要为1nm以下。这里,计算Al_2O_3的1分子的大小。阿伏伽德罗常数是6.022×10^{23}(1/mol),Al_2O_3的分子量是101.96(g/mol),若将密度设为4.0×10^{3}(kg/m^3),1分子所占的体积是4.23×10^{-29}(m^3)。若将其假设为立方体计算其大致一边的长度d_m,则是3.5×10^{-10}(m),即d_m为0.35nm。认为用于振荡的条件是耗尽层的厚度x_{dep}为d_m的3倍以下。因此,优选耗尽层的厚度x_{dep}是1nm以下。

[0192] 为了使耗尽层变薄,能够通过增加p型半导体的载流子(空穴)、n型半导体的载流子、或者p型n型两半导体的载流子浓度来实现。这里,若将受主浓度设为N_A,将施主浓度设为N_D,则能够通过下式求出p侧的耗尽层厚度X_p和n侧的耗尽层厚度X_n。但是,若载流子浓度为高浓度,则认为误差较大,应该注意,这仅是指导性的,不是精确的计算式。

[0193] [数1]

[0194] p侧的耗尽层厚度 $$x_p=\sqrt{\frac{2\varepsilon V_{bi}}{qN_A}\frac{N_D}{N_A+N_D}} \quad \cdots(22)$$

[0195] n侧的耗尽层厚度 $$x_n=\sqrt{\frac{2\varepsilon V_{bi}}{qN_D}\frac{N_A}{N_A+N_D}} \quad \cdots(23)$$

[0196] 其中, $$V_{bi}=\frac{k_BT}{q}\ln\left(\frac{N_A\cdot N_D}{n_i^2}\right) \quad \cdots(24)$$

[0197] 这里,V_{bi}:内置电势(V),n_i:本征半导体的载流子浓度(m^{-3}),X_p:p型区域的耗尽层宽度(m),X_n:n型区域的耗尽层宽度(m),k_B:玻尔兹曼常数(1.38×10^{-23}(J/K)),T:温度(K),q:基本电荷1.602×10^{-19}(C),ε_r:相对介电常数,ε_0:真空的介电常数(8.854×10^{-12}(F/m))。

[0198] 若将偏置电压设为V_D(V),则耗尽层整体的厚度x_{dep}如以下那样表示。

[0199] [数2]

[0200] $$x_{dep}=x_p+x_n=\sqrt{\frac{2\varepsilon}{q}\frac{N_A+N_D}{N_AN_D}(V_{bi}-V_D)} \quad \cdots(25)$$

[0201] 这里,$N=N_A=N_D$,求出x_{dep}为1nm的载流子浓度N。若Al_2O_3的$\varepsilon_r=8.9$,$V_D=0$(V),则$N=2.6\times10^{27}$(m^{-3})。一般在通过离子注入法使载流子浓度增加的情况下,高载流子浓度大多

是表示$1\times10^{27}(m^{-3})$以上。因此，该N的值可以说是高载流子浓度。

[0202] 另一方面，为了使振荡电流的振幅最大，需要如图23那样使耗尽层的厚度进一步变薄。优选使x_{dep}的值为0.35nm左右。若相同地求出此时的N，则$N=2.3\times10^{28}(m^{-3})$，是高出一个数位的浓度。能够计算为$Al_2O_3$分子中的Al的浓度为$4.73\times10^{28}(m^{-3})$，O的浓度为$7.09\times10^{28}(m^{-3})$，所以该N的值能够说是超高载流子浓度。载流子浓度极高的情况下得到振荡的最大电流振幅，并且为稳定的振荡。

[0203] 图24的(a)、(b)示出振荡时的I-V特性的例子。图24中，偏置电压(横轴)的负的区域表示正向偏压侧，正的区域表示反向偏压侧。在(a)中偏置电压为-0.1V～+0.1V的期间，在(b)中-0.2～+0.17V分别产生电流振荡的现象。图25示出(a)中的振荡波形。振荡电流以大约-0.4～+0.4μA的振幅产生。在偏置电压0V中也以相同的大小的振幅产生振荡电流。频率大约为3.4kHz。

[0204] 在图24的I-V特性中，若着眼于不振荡的偏置电压((a)中为-0.6～-0.1V以及+0.1～+0.6V，(b)中为-0.6～-0.2V以及+0.17～+0.6V)的电流，则相对于原点几乎对称，未观察到整流性。通常若有pn结则成为二极具有整流性，但本元件由于载流子浓度极高，耗尽层的厚度为1nm以下，所以p型与n型的接合面上产生由隧道效应引起的通电，或者由于载流子浓度极高而皮膜的电子状态金属化得到较高的导电性，由此认为即使有pn结也不表示出整流特性。

[0205] (振荡机制的推断)

[0206] 接下来，对发明人考虑的振荡机制进行描述。应该注意，本振荡元件的电流振荡的机制只不过是假设，为了阐明机制的全部内容，需要今后进行更深的研究。

[0207] 进一步详细说明图22所示的pn结中的耗尽层的构成。图26示出载流子浓度比较低的情况下的耗尽层内的电场。认为电场大致有两种。第一个E_a是施加到a的耗尽层内的阳离子面与负离子面彼此对置相向的部分的电场，利用f_a的力吸引。认为阳离子与负离子的距离在各中央部间大约为0.35nm左右。第二个E_b是施加到存在于耗尽层的外侧的电子面(n型半导体侧)和空穴面(p型半导体侧)的电场，利用f_b的力吸引。距离是数nm左右。E_a和E_b方向相反，$E_a>>E_b$，所以$f_a>>f_b$，实际为最内层的阳离子与阴离子间的静电力。

[0208] 另一方面，图27示出载流子浓度非常高，耗尽层的距离为0.35nm左右的情况。该情况为$E_a=E_b$，作用于最内层离子间(阳离子和负离子)的力和作用于最内层的电子·空穴间的力相等。即，最内层的阳离子和负离子被从静电力解放，两者间仅作用有引力。认为该引力例如是van der Waals力这样的力。因此，最内层的阳离子和负离子根据牛顿运动方程式振动。即使偏置电压是0V，也产生该振动。

[0209] 然而，在图24的I-V特性中，对产生振荡的偏置电压(-0.1～+0.1V)和不振荡的偏置电压(-0.6～-0.1V以及+0.1～+0.6V)的理由进行了推断。如图28所示，若正向施加偏置电压则根据(25)式，耗尽层的厚度x_{dep}变小。若施加0.1V，则计算上x_{dep}变窄为0.34nm。该情况下，$E_b>E_a$，因为电场发挥作用，所以认为牛顿运动被抑制，电流振荡不产生。另外，如图29所示，若相反方向地施加偏置电压则根据(25)式，耗尽层的厚度x_{dep}变大。若施加-0.1V则计算上x_{dep}变宽为0.36nm。该情况下，$E_a>E_b$，由于电场发挥作用，所以认为牛顿运动被抑制，电流振荡不产生。如以上那样对电流振荡的机制进行了推断。

[0210] 以下，通过实施例更详细地说明本发明，但本发明并不局限于该实施例。

[0211] (实施例1)

[0212] 首先,准备铝板(1085材,12×30mm,厚度0.2mm)。使该试料进入加热到95℃的纯水,在铝板上形成厚度约20nm的勃姆石膜。接下来,准备手动探测器20。所使用的探针是刮削直径0.2mm的铂金线(H材)的前端使其成为直径0.02mm,且铂金线的根部缠绕成螺旋状的。准备并连接图2所示的装置10。

[0213] 使限流电阻15为100Ω,分流电阻14为100Ω,电流直流稳压电源的输出为36V,在大气中使探针前端与试料接触后关闭开关箱13的开关。在探针前端与铝板之间产生电火花。在使探针前端接触的部分形成有厚度30nm左右的半导体层。由示波器12测定此时的施加到试料的电压和流过试料的电流变化。通电之后,虽然瞬间对试料施加36V但电压立刻降低为大约10V左右。电流大约是0.1A。该状态持续0.3μs。

[0214] (I-V测定结果)

[0215] 通电结束后,探针维持原来的状态,将图2中的连接切换为I-V测定,进行所得到的半导体层的I-V测定。图4示出其结果。以0.1V/s的速度扫描-0.6～1.0V的电压范围。在-0.55～+0.2V之间几乎得到直线关系。认为在该电压范围中,铝板与探针之间流动有隧道电流或者由皮膜的电子状态的金属化引起的电流。在-0.55V以下和+0.2V～+0.55V中,偏离直线关系流动有大电流。另外,在+0.55～+1.0V的期间,电流几乎不流动。当前时刻尚不清楚这样宽的电压范围中偏离直线关系的理由,但认为半导体层的载流子行为处于不稳定的状况。此外,假设铝板和探针短路,则可能在I-V特性的整个电压区域呈直线关系,但因为不是这样,所以直线关系是所形成的半导体层固有的特性。

[0216] (实施例2)

[0217] 与实施例1相同地,准备了铝板(1085材,20×60mm,厚度0.18mm)。使该试料浸入加热为95℃的纯水,在铝板上形成厚度约20nm的勃姆石膜。

[0218] 使图2所示的限流电阻15从100Ω变为1kΩ,使探针前端与勃姆石处理膜接触,通过与上述相同的方法产生电火花形成半导体层。此时的试料的电压、电流是与图3相同的行为,但熔融盐的电解时间减少为30ns左右,电流减少为0.03A左右。与熔融盐电解的反应有关的电量是上述的例子的1/100左右。

[0219] (I-V测定结果)

[0220] 图5示出这里生成的半导体层的I-V特性。在电压-0.6V以下流动有负的电流但在其以上的电压下电流不流动,示出整流特性。在半导体层中形成有pn结,形成了半导体层的铝板侧为n型半导体,探针侧为p型半导体的pn结二极管。

[0221] (实施例3)

[0222] 首先,准备以下的试料。将铝板(24×24mm,厚度0.1mm)作为基板,将Furuuchi Chemical生产的5N铝Al(φ76×6mm厚)作为靶材,在Ar+0_2气体、全压0.4Pa的条件下进行大约40分钟的溅射,在铝板上涂覆大约30nm的氧化铝膜。作为溅射装置,使用Nidec Anelva制造的SPC-350型。

[0223] 接下来,使用JSPM-5200进行利用扫描法的半导体层的形成。准备前端宽度为1.0μm的探针,使扫描速度为14.6μm/s,电流值为10nA进行扫描,形成25×25μm的尺寸的元件。

[0224] (I-V测定的结果)

[0225] 使与实施例1相同的探针与通过溅射制成的元件的表面接触来测定I-V特性。在-

0.5～+0.5V之间得到直线关系。认为在该电压范围中铝板与探针之间流动有隧道电流或者由皮膜的电子状态的金属化引起的电流。在-0.5V以下和+0.5V以上电流几乎不流动。虽然没有整流作用，但能得到载流子浓度高的情况下的本半导体元件固有的I-V特性。

[0226] (关于低载流子浓度半导体层的形成)

[0227] 对使载流子浓度为低浓度(例如$1\times10^{25}(m^{-3})$)的情况进行了研究。需要浓度比上述高浓度的情况低3个数位，或者使电流值3个数位，或者使速度提高3个数位，或者改变两方的设定，但均为超过该装置的规格范围的设定。因此，在本装置中，不能形成低载流子浓度半导体层。限定于高载流子浓度。

[0228] (实施例4)

[0229] 准备以下的试料。将铝板(24×24mm，厚度0.1mm)作为基板，将Furuuchi Chemical生产的5N铝Al(φ76×6mm厚)作为靶材，在Ar+O_2气体、全压0.4Pa的条件下进行大约40分钟溅射，在铝板上涂覆大约30nm的氧化铝薄膜。作为溅射装置，使用Nidec Anelva制造的SPC-350型。

[0230] 使限流电阻15为100Ω，分流电阻14为100Ω，电流直流稳压电源的输出为60V，在大气中使探针前端与试料接触后关闭开关箱13的开关。在探针前端与铝板之间产生电火花。使探针前端接触的部分形成有厚度50nm左右的半导体层。由示波器12测定此时的施加给试料的电压和流过试料的电流变化。通电之后，虽然瞬间对试料施加60V但电压立刻降低为大约10V左右。电流大约是0.2A。该状态持续0.3μs。

[0231] (I-V测定的结果)

[0232] 图24示出I-V特性的例子。在该图中，偏置电压(横轴)的负的区域表示正向偏压侧，正的区域表示反向偏压侧。在偏置电压为-0.1V～+0.1V之间产生电流振荡的现象。图25示出振荡波形。振荡电流以大约-0.4～+0.4μA的振幅产生。在偏置电压0V中也以相同大小的振幅产生振荡电流。频率大约为3.4kHz。

[0233] 〔本发明的用途〕

[0234] 本发明的作为半导体层生成的铝氧化物并不是作为化学计量的物质的Al_2O_3(O/Al＝1.5)，是Al缺乏或者O过量(O/Al＞1.5)的p型半导体、以及Al过量或者O缺乏(O/Al＜1.5)的n型半导体。若将p型半导体层以及n型半导体层的各载流子浓度调整为～$10^{27}/m^3$，并形成pn结，则为二极管。若将适当地调整载流子浓度后的p型半导体层以及n型半导体层与化学计量的氧化铝等绝缘体立体地组合，则成为晶体管、晶闸管等半导体元件。能够期待这些元件用作宽带隙的功率半导体。并且，若组合透明氧化物半导体的特性，则能够应用于太阳电池的构成材料、显示面板。

[0235] 另一方面，若将p型半导体层以及n型半导体层的各载流子浓度设为10^{28}～$10^{29}/m^3$，并成为pn结，则成为振荡元件，能够期待用作将直流电流转换为交流电流的逆变器。若该振荡元件组合透明氧化物半导体的特性和紫外域的发光二极管，则能够成为频率可变型逆变器，扩大逆变器的适应范围。另外，在这样的高载流子浓度中，半导体层的电子状态金属化，所以得到极良好的导电性，能够期待作为高性能导电体。并且，若组合透明氧化物半导体的特性，则也能够作为透明导电体来利用。

[0236] 由于本发明的p型半导体层以及n型半导体层为极高的氧化剂或者还原剂，所以也有望作为新的化学物质。若组合透明氧化物半导体的特性，则也有能够活用为燃料电池用

电极材料、光合成电极的可能性。并且，能够期待用作半导体靶材。

[0237] 本发明并不局限于上述的各实施方式，能够在权利要求所示的范围内进行各种变更，适当地组合不同的实施方式分别公开的技术手段而得到的实施方式也包含于本发明的技术范围。

[0238] 附图标记说明

[0239] 10…装置；11…直流稳压电源；12…示波器；13…开关箱；14…分流电阻；15…限流电阻；20…手动探测器；21…机械手；22…开关；23…I-V测定器；101…探针；101a…探针前端；102…氧化铝膜；103…金属铝；201、301…氧化铝膜表面；202、203、302、303…半导体层。

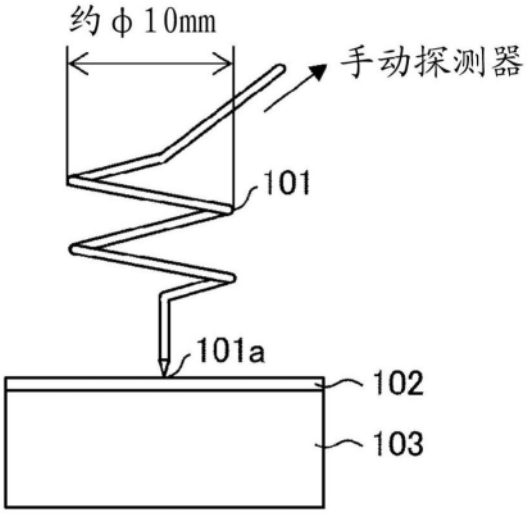


图1

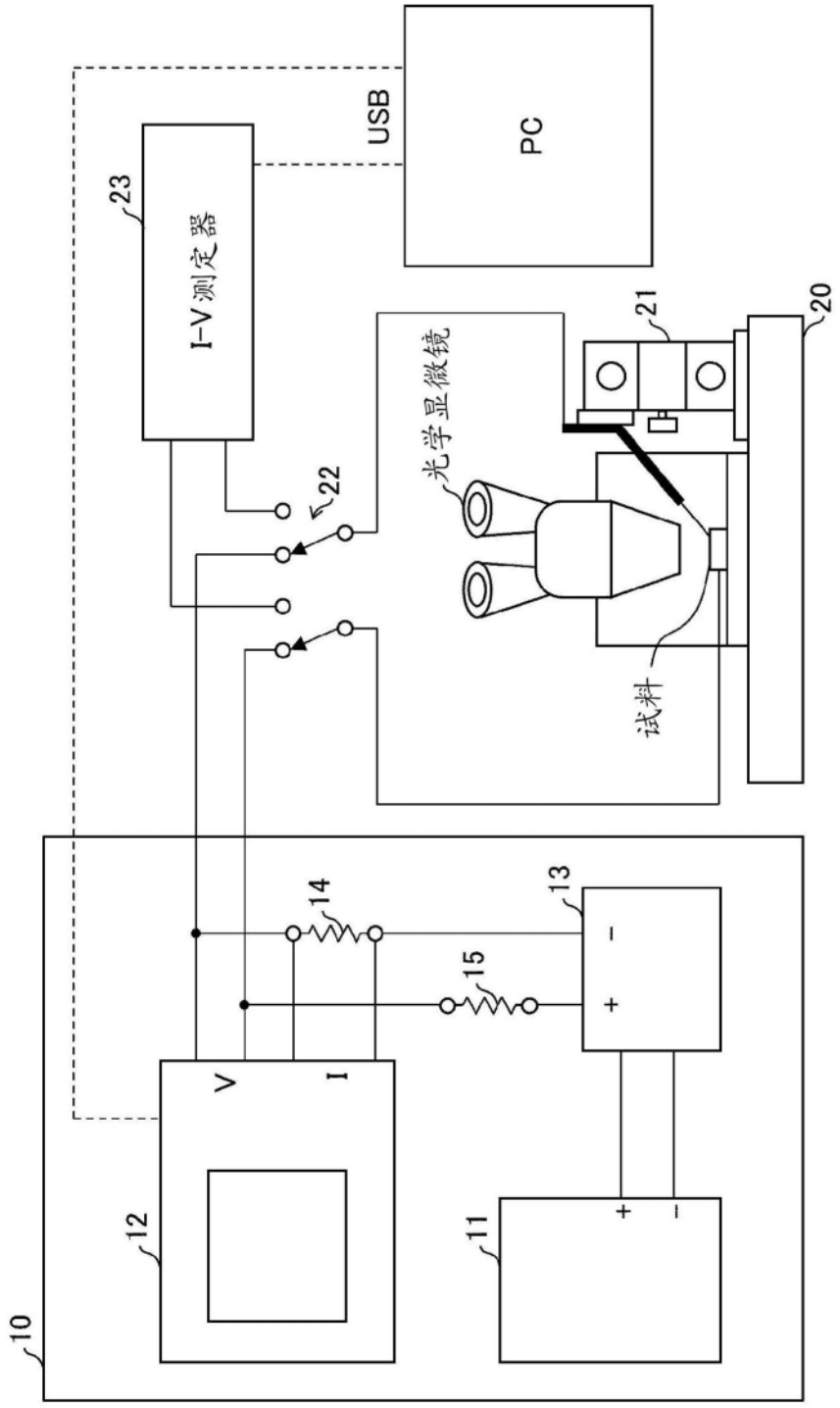


图2

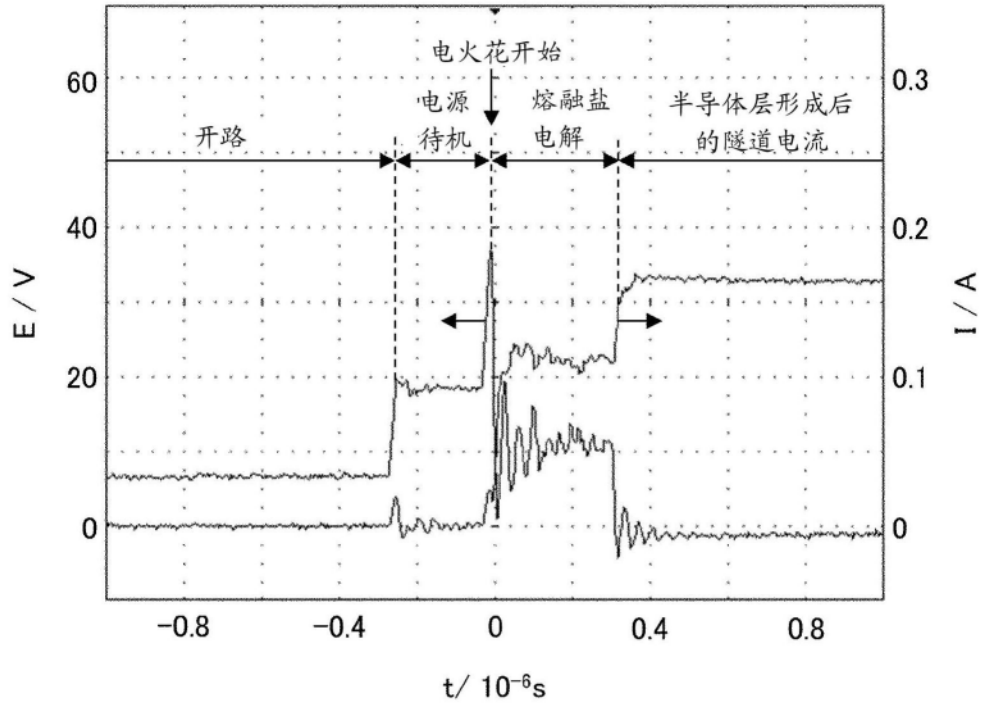

电火花开始
电源
待机
熔融盐
电解
半导体层形成后
的隧道电流
开路
60
40
20
0
0.3
0.2
0.1
0
E / V
I / A
-0.8
-0.4
0
0.4
0.8
t/ 10⁻⁶s

图3

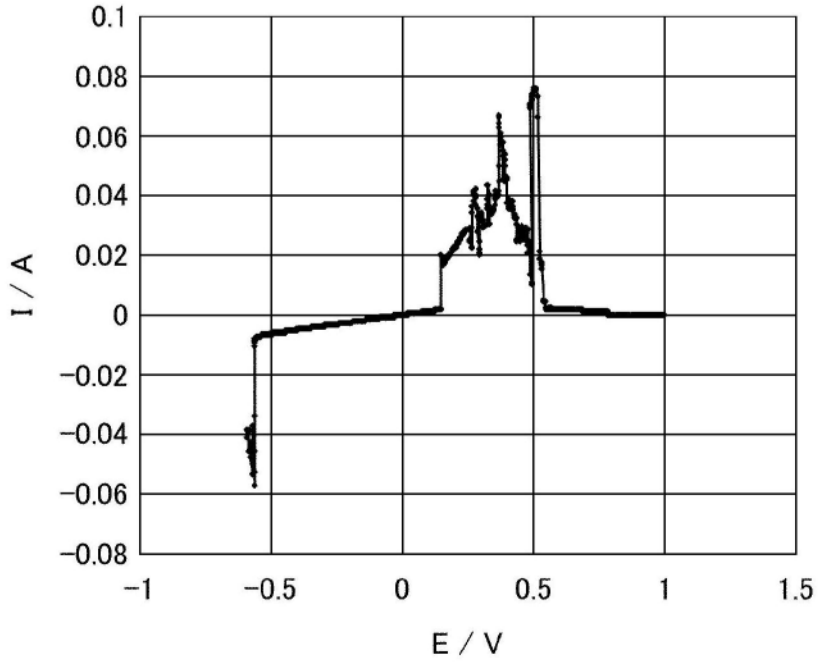

0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
-0.02
-0.04
-0.06
-0.08
I / A
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
E / V

图4

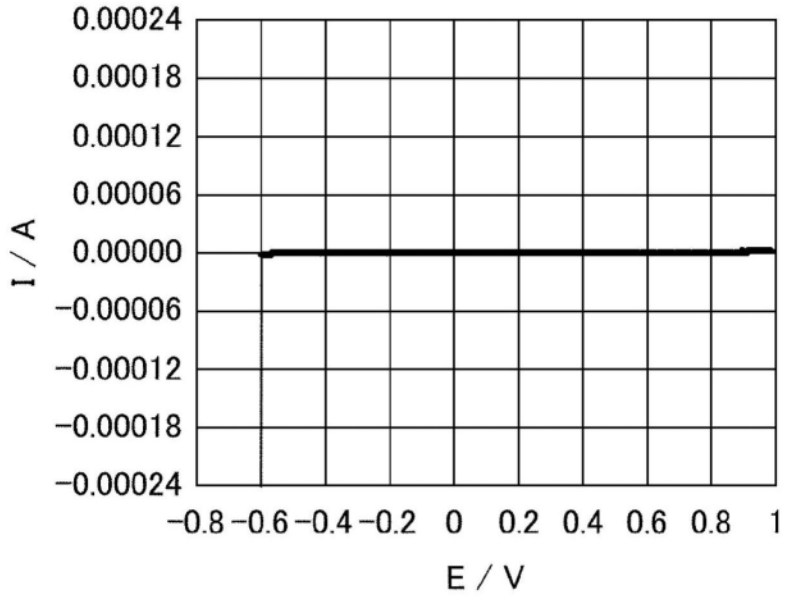

0.00024
0.00018
0.00012
0.00006
0.00000
−0.00006
−0.00012
−0.00018
−0.00024
I / A
−0.8 −0.6 −0.4 −0.2 0 0.2 0.4 0.6 0.8 1
E / V

图5

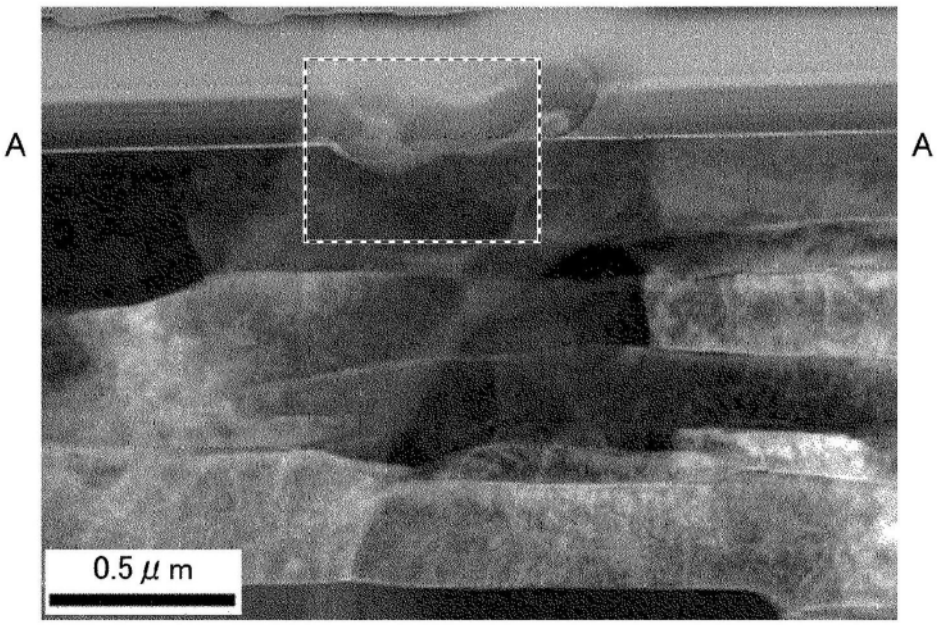

A
A
0.5 μ m

图6

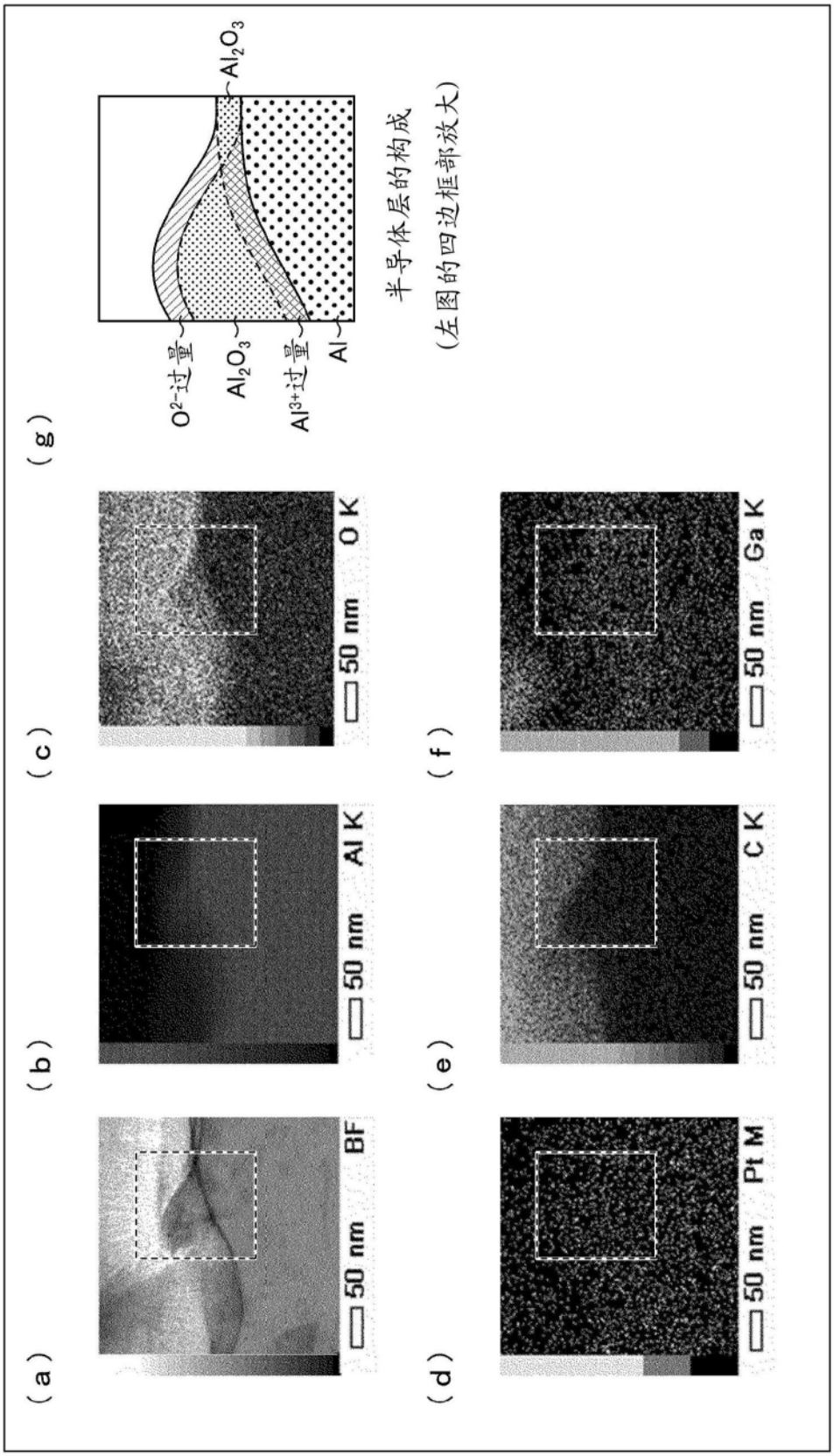

(a)
BF
50 nm
(b)
Al K
50 nm
(c)
O K
50 nm
(d)
Pt M
50 nm
(e)
C K
50 nm
(f)
Ga K
50 nm
(g)
半导体层的构成
(左图的四边框部放大)
Al_2O_3
O^{2-}过量
Al_2O_3
Al^{3+}过量
Al

图7

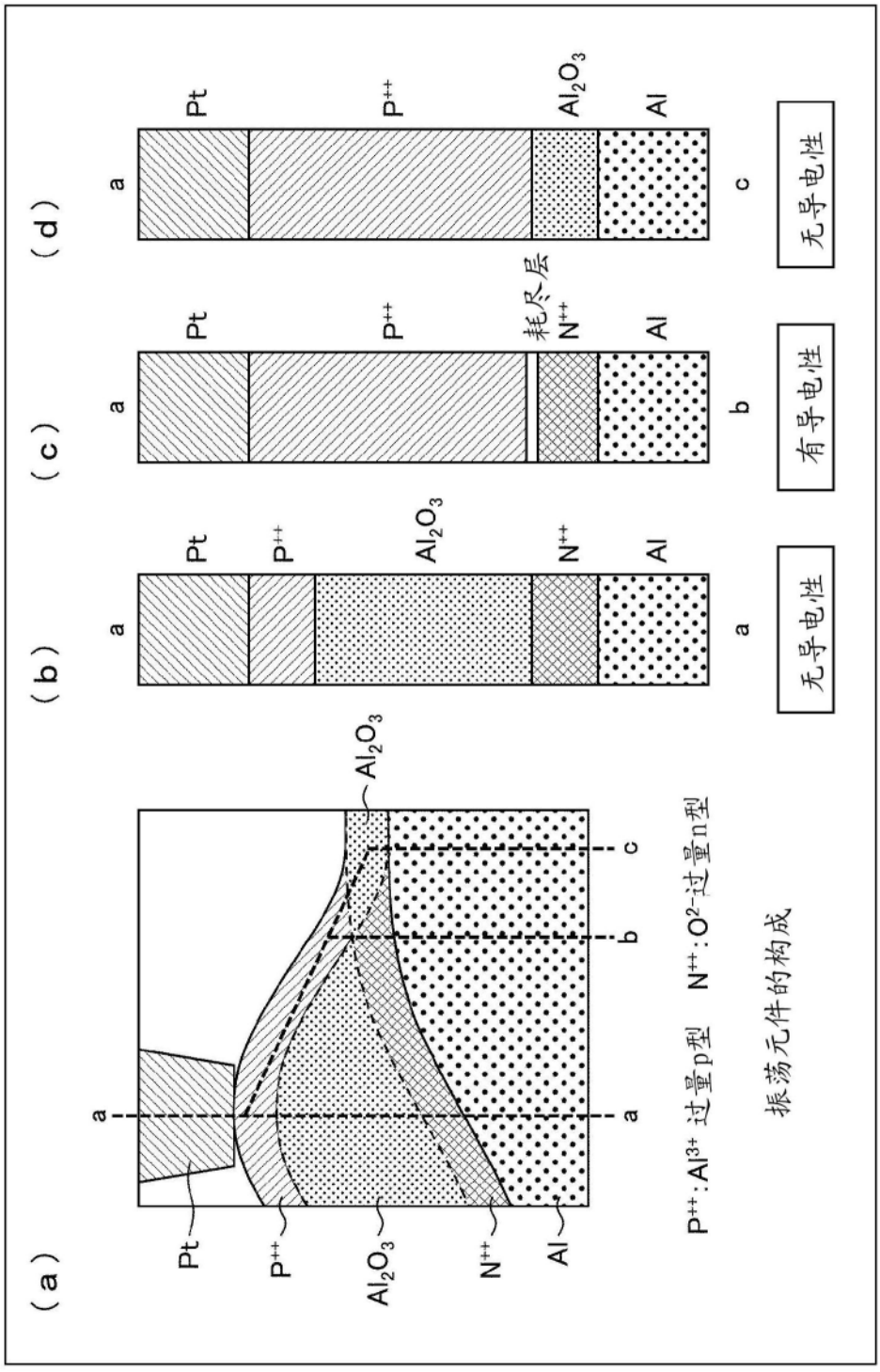

(a)
Pt
P++
Al2O3
N++
Al
a
b
c
P++:Al3+ 过量p型 N++:O2-过量n型
振荡元件的构成
(b)
无导电性
(c)
有导电性
耗尽层
(d)

图8

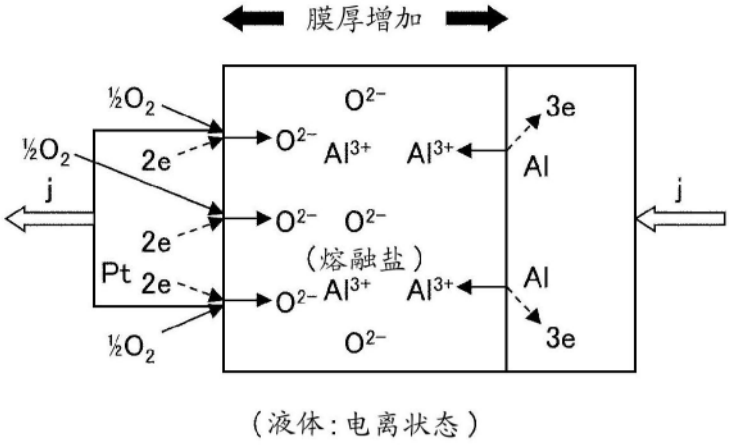

膜厚增加
½O2
½O2
j
2e
2e
Pt
2e
2e
½O2
O2−
O2− Al3+ Al3+
O2− O2−
（熔融盐）
O2− Al3+ Al3+
O2−
3e
Al
Al
3e
j
（液体:电离状态）

图9

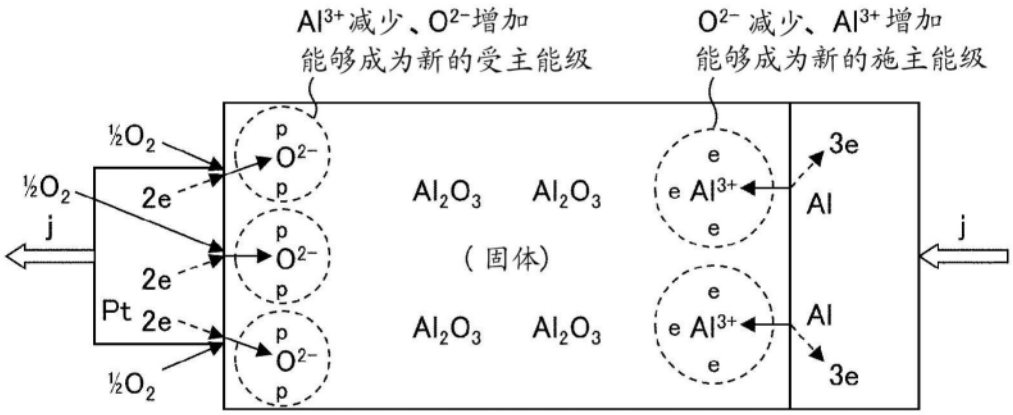

Al3+减少、O2−增加
能够成为新的受主能级
O2− 减少、Al3+增加
能够成为新的施主能级
½O2
½O2
j
2e
2e
Pt
2e
2e
½O2
p O2− p
Al2O3 Al2O3
（固体）
Al2O3 Al2O3
e Al3+ e
3e
Al
Al
3e
j

图10

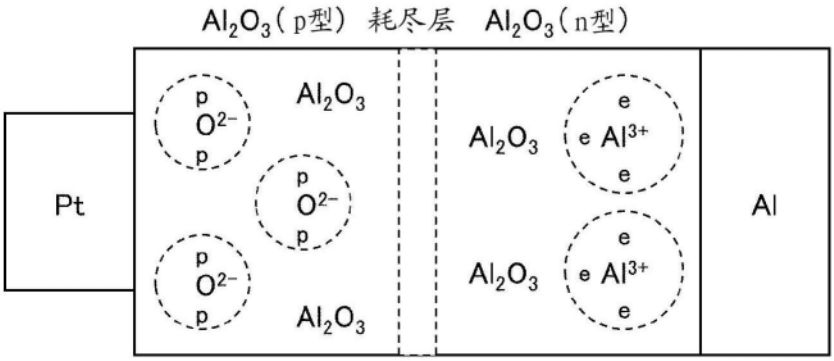

Al2O3（p型） 耗尽层 Al2O3（n型）
Pt
p O2− p
Al2O3
Al2O3
e Al3+ e
Al

图11

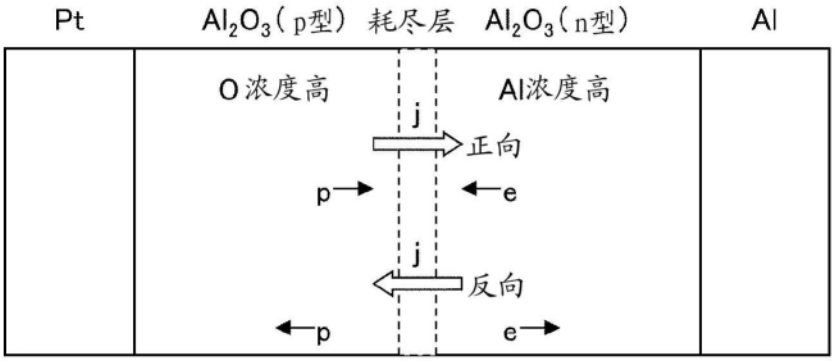


图12

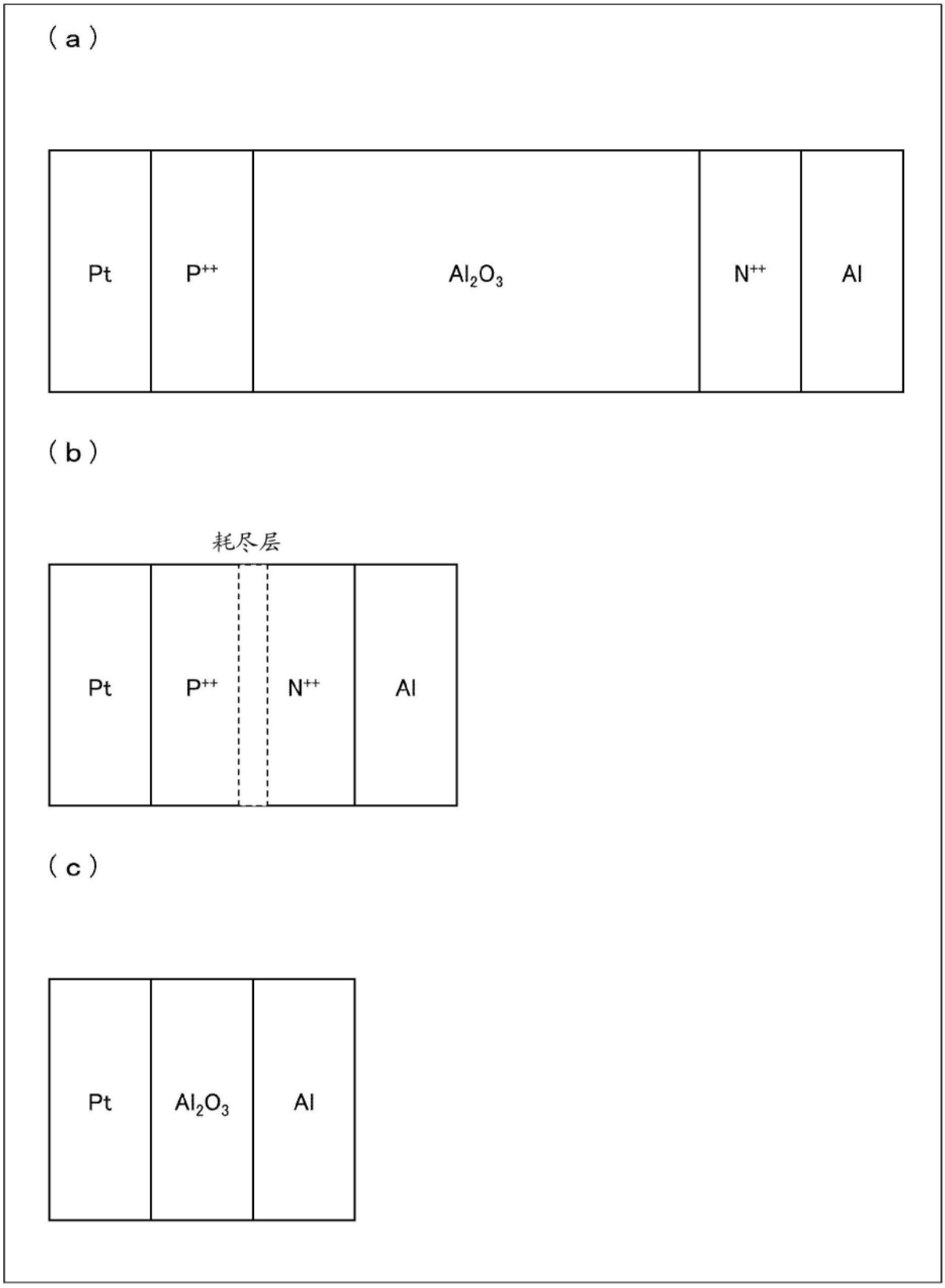


图13

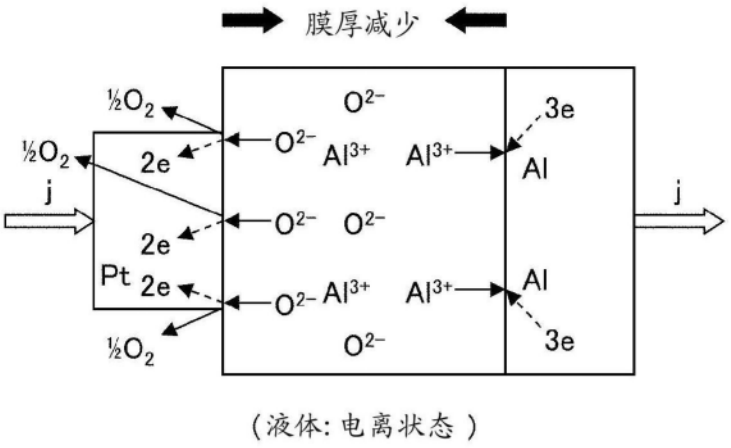

膜厚减少
½O2
½O2
j
2e
2e
Pt
2e
2e
½O2
O2−
O2−
O2−
O2−
Al3+
Al3+
Al3+
3e
Al
Al
3e
j
（液体: 电离状态 ）

图14

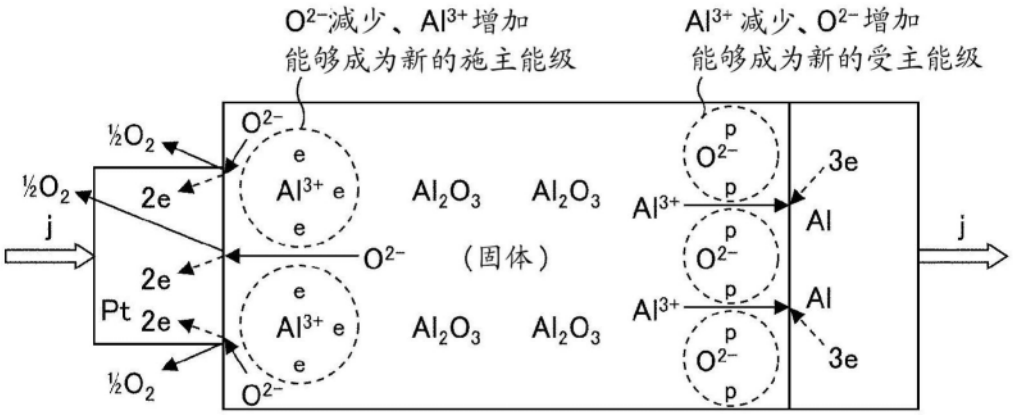

O2−减少、Al3+增加
能够成为新的施主能级
Al3+减少、O2−增加
能够成为新的受主能级
½O2
½O2
j
2e
2e
Pt
2e
2e
½O2
O2−
e
Al3+ e
e
O2−
Al2O3
Al2O3
（固体）
Al2O3
Al2O3
O2−
p
p
Al3+
Al3+
3e
Al
Al
3e
j

图15

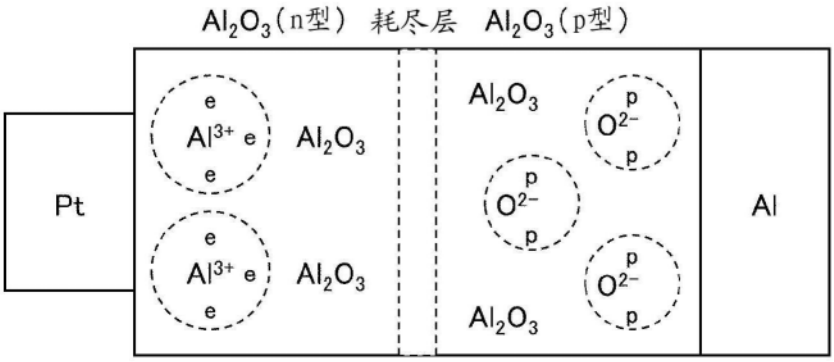

Al2O3（n型） 耗尽层 Al2O3（p型）
Pt
e
Al3+ e
e
Al2O3
Al2O3
Al2O3
Al2O3
O2−
p
Al

图16

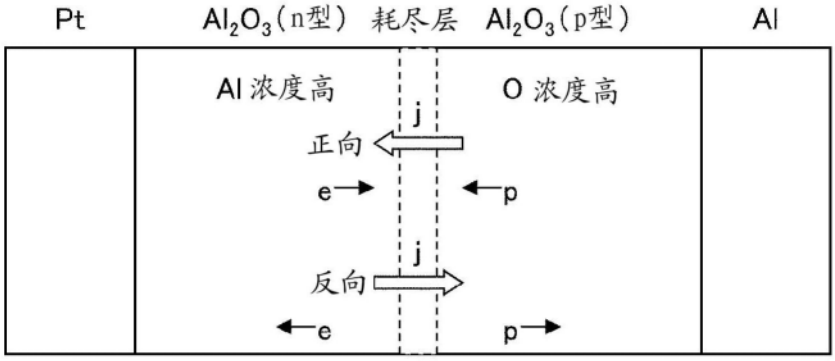

Pt
Al_2O_3(n型)
耗尽层
Al_2O_3(p型)
Al
Al 浓度高
O 浓度高
j
正向
e
p
j
反向
e
p

图17

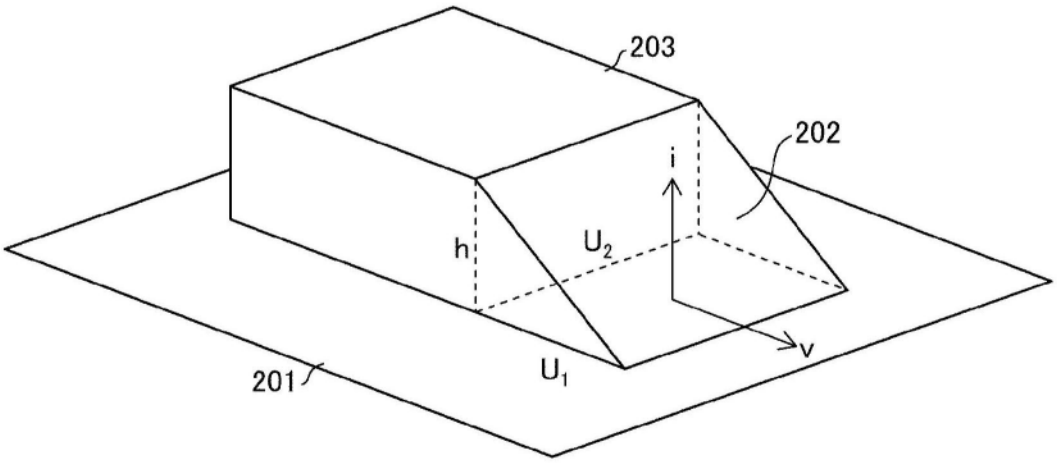

203
202
i
h
U_2
v
201
U_1

图18

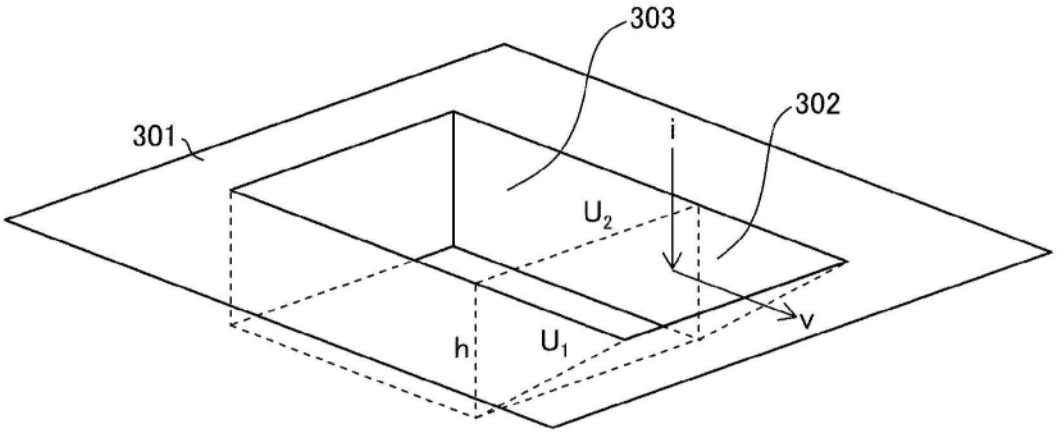

303
302
301
i
U_2
v
h
U_1

图19

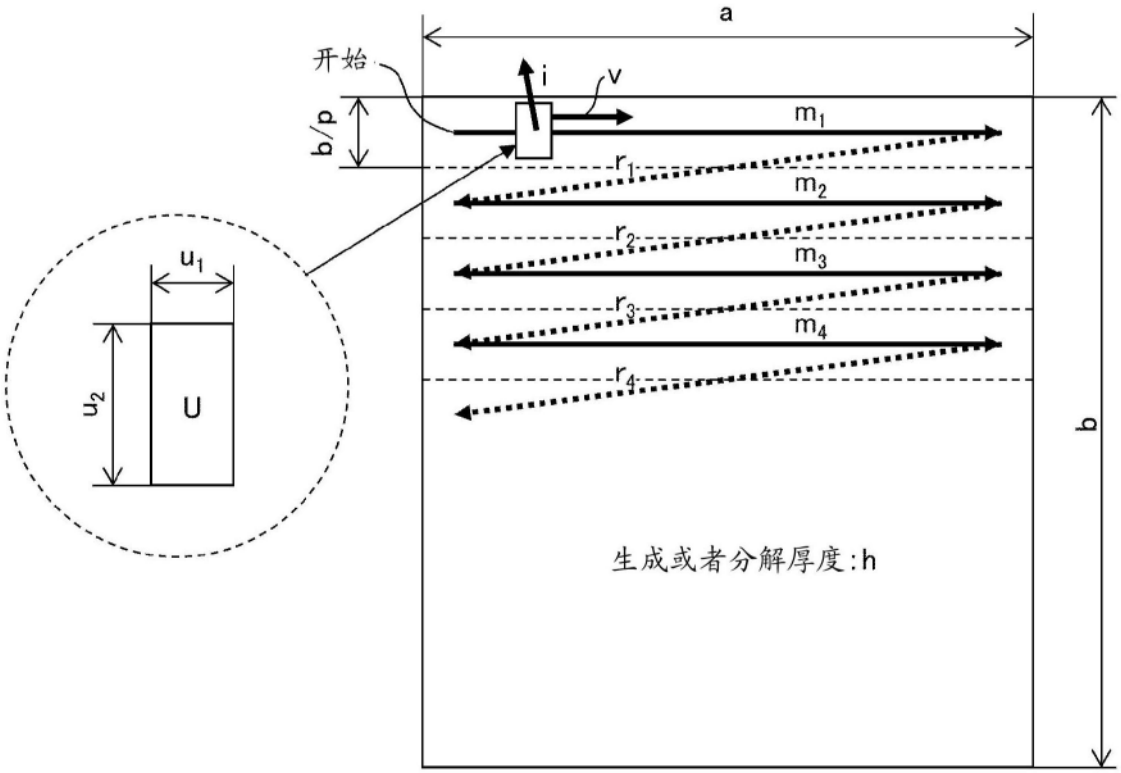

a
开始
i
v
b/p
m1
r1
m2
r2
m3
r3
m4
r4
b
u1
u2
U
生成或者分解厚度:h

图20

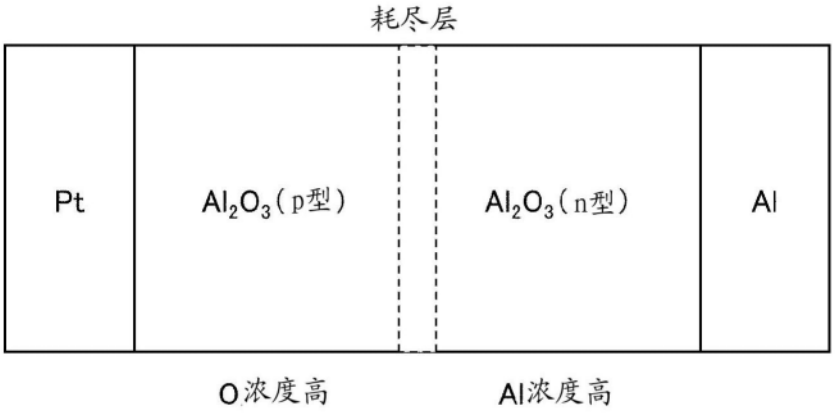

耗尽层
Pt
Al2O3(p型)
Al2O3(n型)
Al
O浓度高
Al浓度高

图21

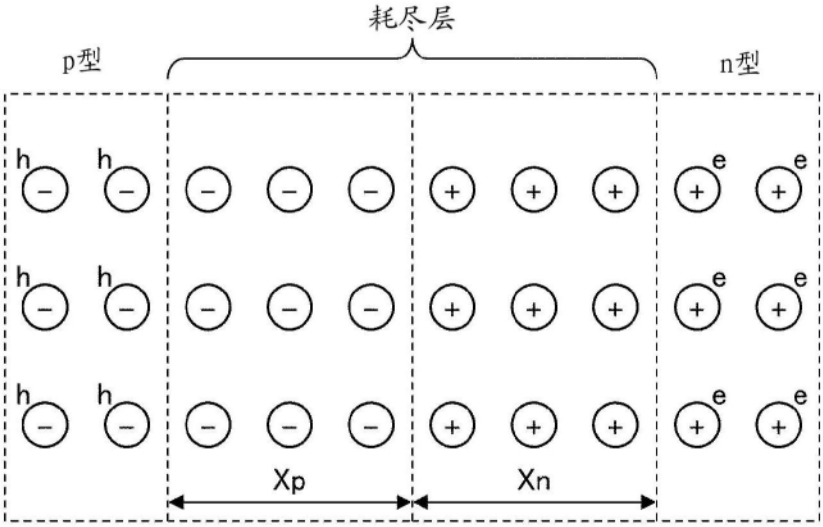


图22

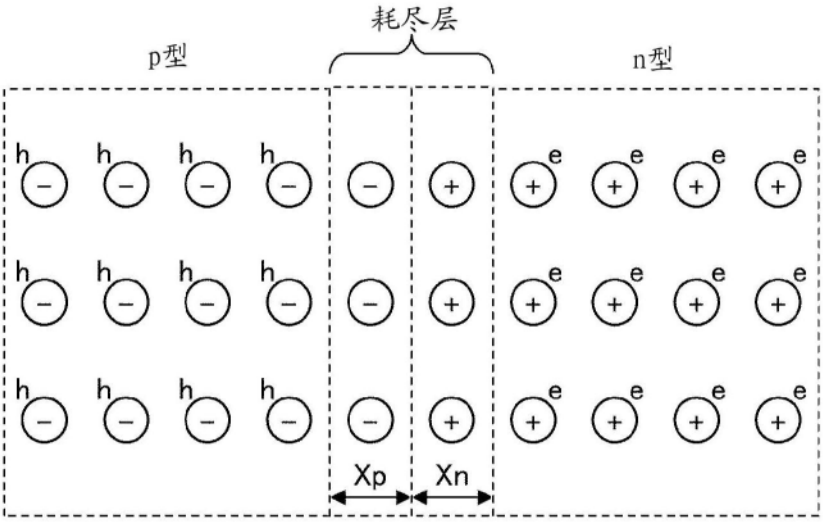


图23

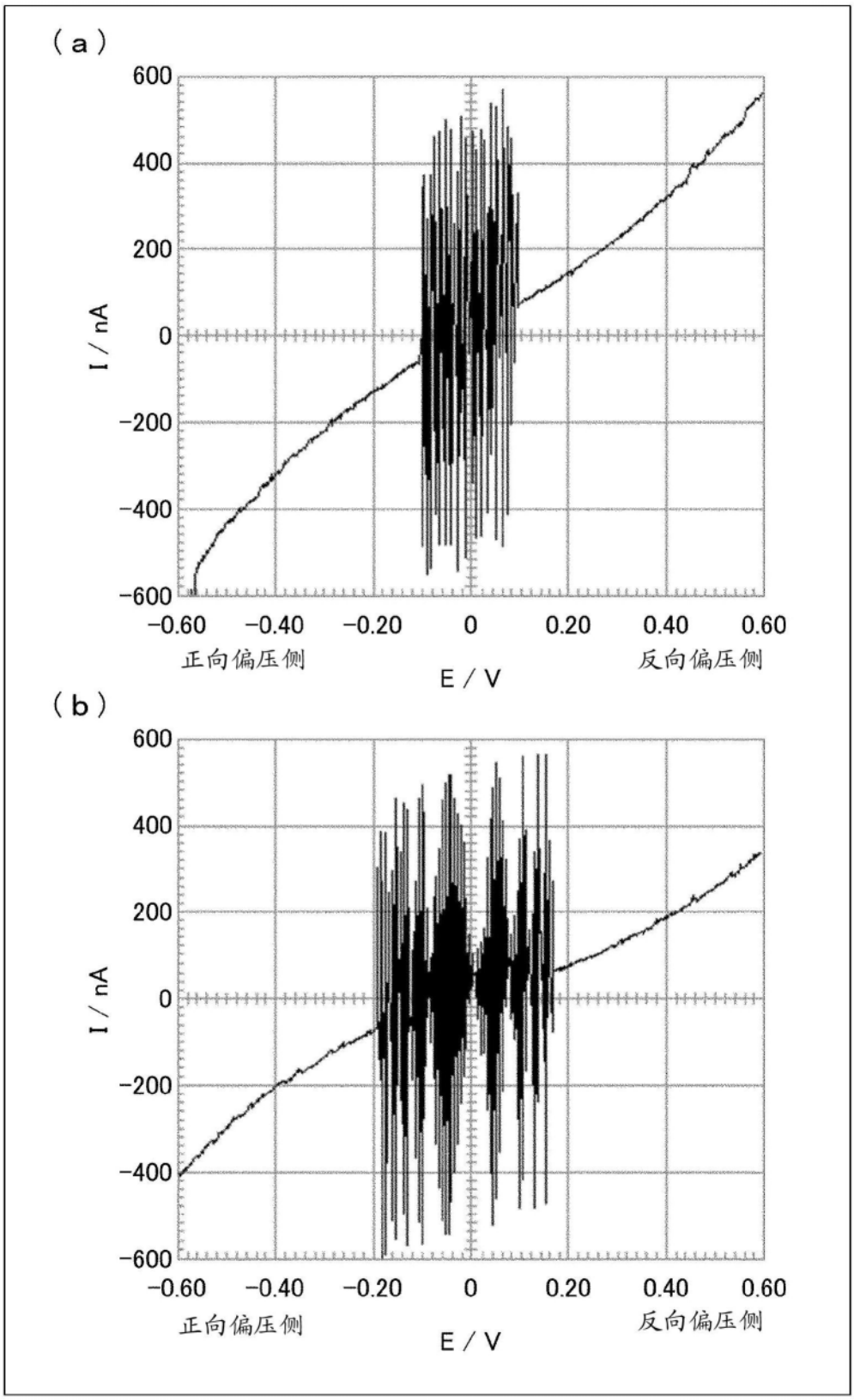

(a)
600
400
200
0
-200
-400
-600
I / nA
-0.60
-0.40
-0.20
0
0.20
0.40
0.60
正向偏压侧
反向偏压侧
E / V
(b)
600
400
200
0
-200
-400
-600
I / nA
-0.60
-0.40
-0.20
0
0.20
0.40
0.60
正向偏压侧
反向偏压侧
E / V

图24

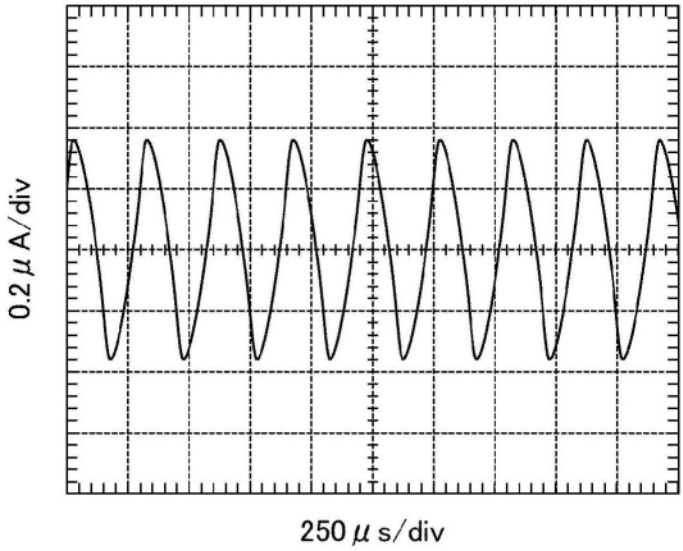

0.2 μ A/div
250 μ s/div

图25

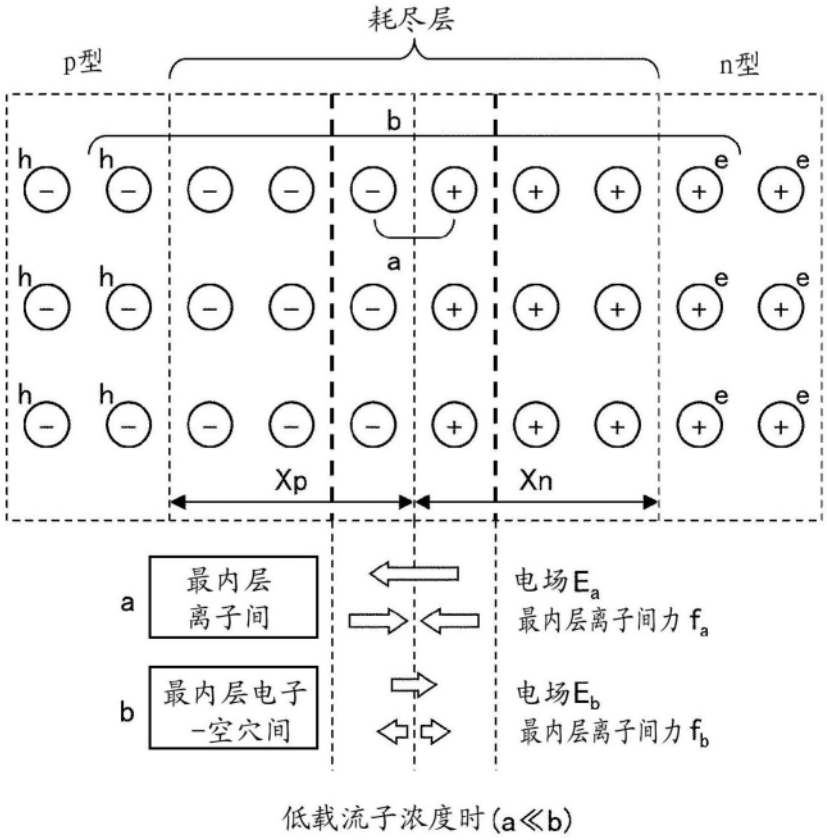

耗尽层
p型
n型
b
a
h
e
Xp
Xn
a
最内层
离子间
电场E_a
最内层离子间力f_a
b
最内层电子
-空穴间
电场E_b
最内层离子间力f_b
低载流子浓度时(a≪b)

图26

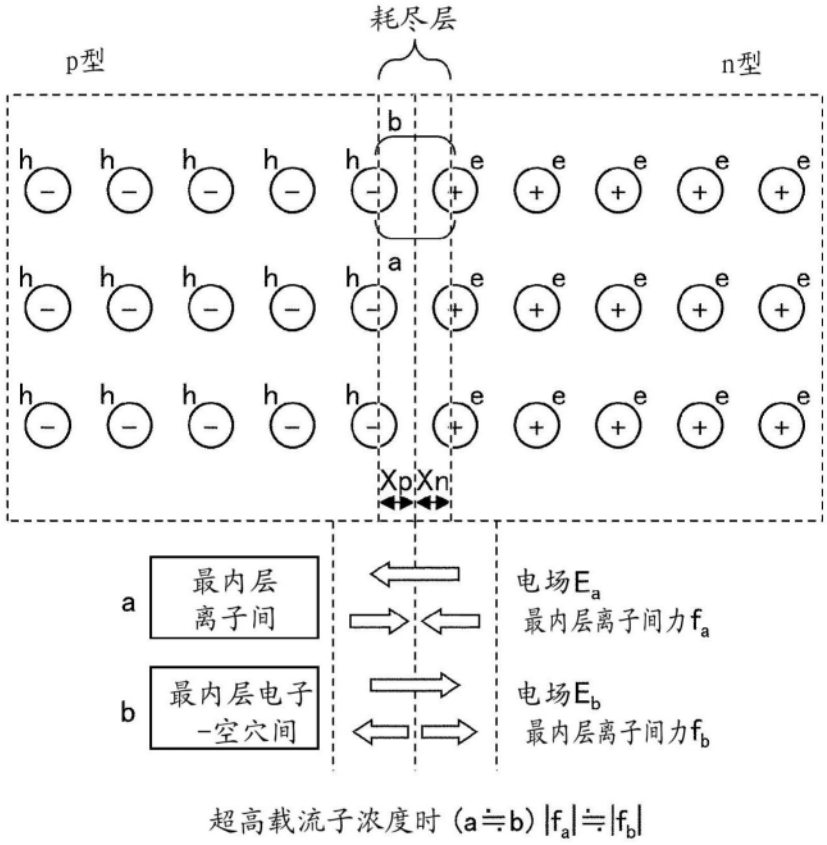

耗尽层
p型
n型
b
a
h
e
Xp
Xn
a
最内层
离子间
电场E_a
最内层离子间力f_a
b
最内层电子
-空穴间
电场E_b
最内层离子间力f_b
超高载流子浓度时 (a≒b) $|f_a|≒|f_b|$

图27

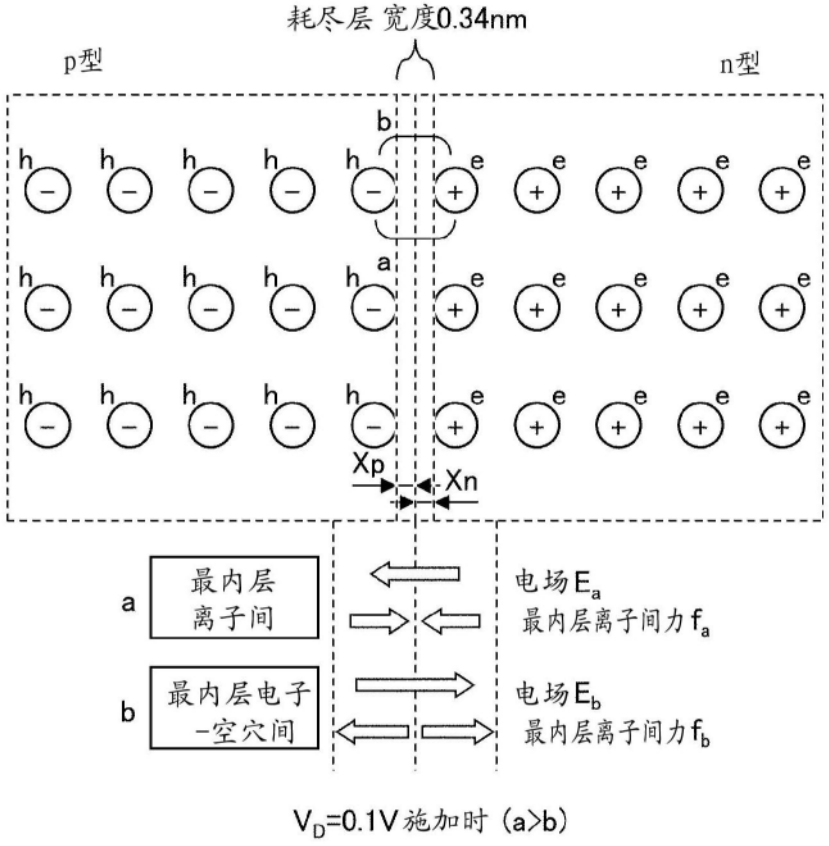

耗尽层 宽度0.34nm
p型
n型
b
a
Xp
Xn
a
最内层
离子间
电场E_a
最内层离子间力f_a
b
最内层电子
-空穴间
电场E_b
最内层离子间力f_b
V_D=0.1V施加时（a>b）

图28

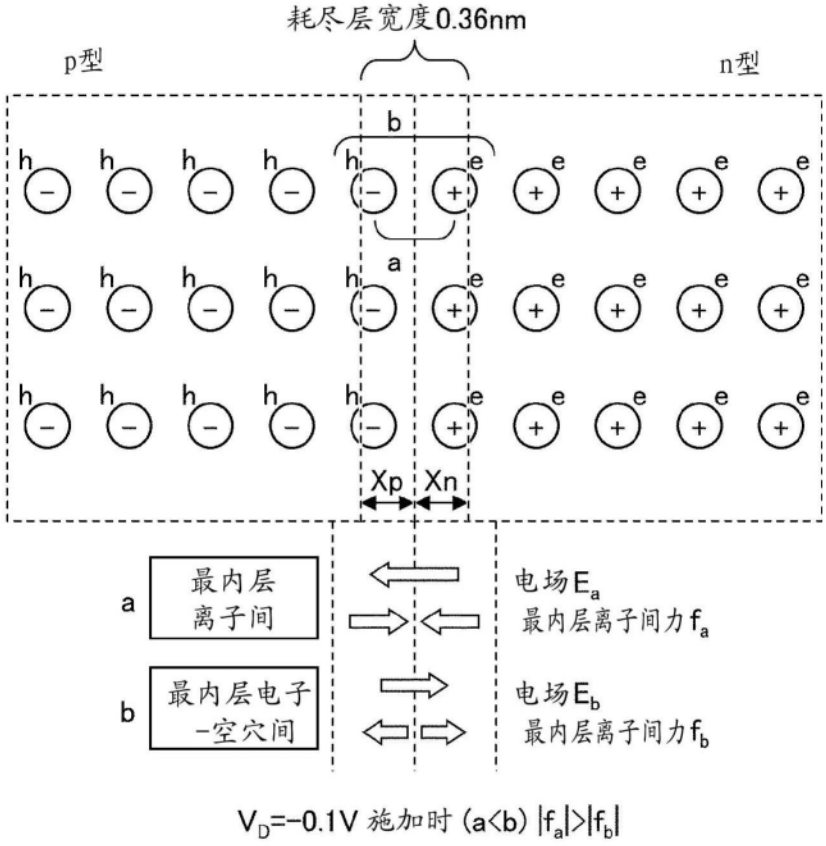

耗尽层宽度0.36nm
p型
n型
b
a
Xp
Xn
a
最内层
离子间
电场E_a
最内层离子间力f_a
b
最内层电子
-空穴间
电场E_b
最内层离子间力f_b
V_D=-0.1V 施加时 (a<b) $|f_a|>|f_b|$

图29