

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開平11 - 278834

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C01G 3/00		C01G 3/00	
5/00		5/00	Z
H01B 1/08		H01B 1/08	
13/00	503	13/00	503 B
// H01L 31/0264		H01L 31/08	M
		審査請求	未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10 - 86599

(22)出願日 平成10年(1998) 3月31日

特許法第30条第 1 項適用申請有り 1997年10月 2 日 社団法人応用物理学会発行の「1997年(平成 9 年) 秋季第 58 回応用物理学会学術講演会講演予稿集第 2 分冊」に発表

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

(72)発明者 川副 博司

神奈川県横浜市栄区田谷町1887

(72)発明者 細野 秀雄

神奈川県大和市下鶴間2786 - 4 南林間パークホームズ 2 番館212

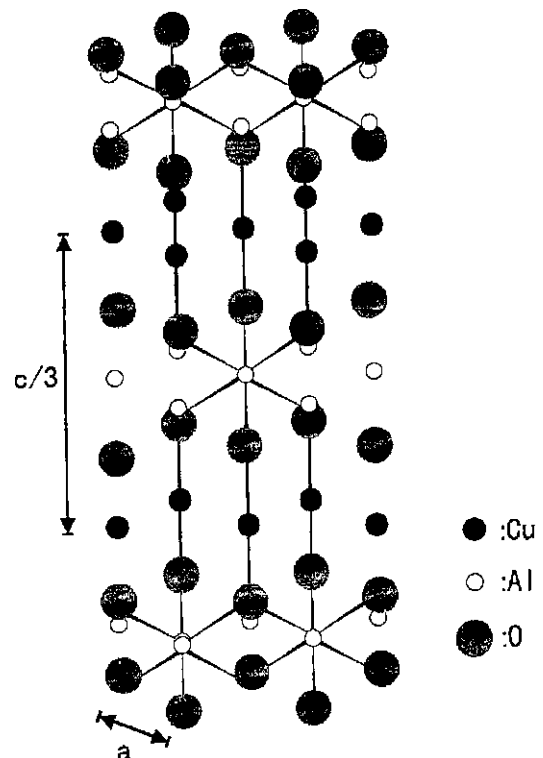
(74)代理人 弁理士 西澤 利夫

(54)【発明の名称】導電性透明酸化物

(57)【要約】

【課題】 平面型表示装置用等の透明電極をはじめ、透明半導体素子としての応用展開が可能な、新しい導電性透明酸化物を実現する。

【解決手段】 組成式  $ABO_2$  ( A : 1 価の陽イオンとなる元素、 B : 3 価の陽イオンとなる元素、 O : 酸素 ) で示されるデラフォサイト系酸化物とし、 A は、 1 価の Cu 又は Ag で、 B は、 Al、 Ga、 In、 Sc、 Y、 及び La からなる群から選択される元素の 1 種とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式  $ABO_2$  ( A : 1 価の陽イオンとなる元素、 B : 3 価の陽イオンとなる元素、 O : 酸素 ) で示されるデラフォサイト系酸化物であって、 A は、 1 価の Cu 又は Ag で、 B は、 Al、 Ga、 In、 Sc、 Y、 及び La からなる群から選択される元素の 1 種であり、透明で導電性を示すことを特徴とする導電性透明酸化物。

【請求項 2】 p 型導電性を示す請求項 1 記載の導電性透明酸化物。

【請求項 3】 Be、 Mg、 Ca、 Sr、 Ba、 Zn、 及び Cd からなる群から選択される 1 種以上の元素が添加され、 B 元素が一部置換された請求項 2 記載の導電性透明酸化物。

【請求項 4】 n 型導電性を示す請求項 1 記載の導電性透明酸化物。

【請求項 5】 Si、 Ge、 Sn、 Ti、 Zr、 及び Hf からなる群から選択される 1 種以上の元素が添加され、 B 元素が一部置換された請求項 4 記載の導電性透明酸化物。

【請求項 6】 p 型及び n 型の両導電性を示す請求項 1 記載の導電性透明酸化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】この発明は、導電性透明酸化物に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、平面型表示装置用等の透明電極をはじめ、透明半導体素子としての応用展開が可能な、新しい導電性透明酸化物に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術とその課題】光学的に透明な酸化物は、その大きなバンドギャップ ( 約 3 e V ) がゆえに電気絶縁体である。可視域での高い透過率と導電性は、多くの場合、相反する性質として認識されている。だが、注目すべき例外として、ITO、AZO 等の透明で導電性を示す物質が幾つか存在し、透明電極素材として実際に応用されてもいる。これら ITO、AZO 等の導電性透明酸化物は、ギャップ上の伝導帯に  $2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  以下の濃度の電子がドーピングされたものであり、光学的には透明でありながら、金属的導電性を示す。

【 0 0 0 3 】このような導電性透明酸化物については、新たな物質の探索が精力的に進められている。この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、全く新たな導電性透明酸化物を提供することを目的としている。

## 【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、組成式  $ABO_2$  ( A : 1 価の陽イオンとなる元素、 B : 3 価の陽イオンとなる元素、 O : 酸素 ) で示されるデラフォサイト系酸化物であっ

て、Aは、1価のCu又はAgで、Bは、Al、Ga、In、Sc、Y、及びLaからなる群から選択される元素の1種であり、透明で導電性を示すことを特徴とする導電性透明酸化物を提供する。

## 【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】以下、この発明の導電性透明酸化物についてさらに詳しく説明する。これまでに知られている導電性透明酸化物は、ITO、AZOをはじめその全てがn型導電性のみを示す。そこで、この発明の発明者らは、p型導電性を示す導電性透明酸化物の存在を検証してみた。

【 0 0 0 6 】 p 型導電性を示す導電性透明酸化物がこれまでに存在しなかったのは、酸化物の電子構造上の特徴に端を発している。つまり、酸化物では、価電子帯上端部の電子は酸素イオン上に局在するのである。言い換えるならば、この価電子帯上端部における電子の酸素イオン上への局在を解消すれば、p型導電性が実現される可能性がある。

【 0 0 0 7 】そこで、酸化物を構成する陽イオン種には、酸素イオンの 2 p 電子レベルのエネルギーにほぼ匹敵する閉殻電子構造を持つ陽イオンが適当であり、原子内励起に従う着色を起ささない  $Cu^+$  及び  $Ag^+$  が選択される。 $Cu^+$  及び  $Ag^+$  の電子配置は、それぞれ、 $3d^{10}4s^0$ 、 $4d^{10}5s^0$  であり、 $d^{10}s^0$  の等電子配置を持つ。 $d^{10}$  電子は閉殻電子と呼ばれるが、これら  $Cu^+$  及び  $Ag^+$  の  $d^{10}$  電子のエネルギーは、同様な等電子配置を持つ陽イオンの中で最も高い。等電子配置を持つ陽イオンであっても、その酸化物は、酸素の電気陰性度が大きいために、通常大きなバンドギャップを持ち、電気絶縁体となりやすい。しかしながら、 $Cu^+$  及び  $Ag^+$  の  $d^{10}$  電子のエネルギーは十分高く、酸素イオン上の 2  $p^6$  電子と重なり合う可能性がある。

【 0 0 0 8 】次に、酸化物については、酸素イオンと金属イオンの結合の共有原子価が高くなる結晶構造が適当である。そのような結晶構造には、 $Cu_2O$  が p 型導電性の酸化物である事実から、酸素イオンが正四面体型となるイオン配位が選択される。さらに、結晶構造としては、 $Cu^+$  同士、 $Ag^+$  同士の相互作用の空間的次元性を低減させるのが適当でもある。隣接する  $Cu^+$  や  $Ag^+$  上の  $d^{10}$  電子間に及ぼす直接相互作用は、バンドギャップを縮小するおそれがあるからである。次元数の低減により、バンドギャップは拡大され、可視光の吸収は起こらなくなる。

【 0 0 0 9 】以上の観点から p 型導電性を示す導電性透明酸化物として、組成式  $ABO_2$  ( A は、Cu 又は Ag ) で示されるデラフォサイト系酸化物が選択される。B 元素には、化学量論から見て、3 価の陽イオンとなる I I I a 族及び I I I b 族に属する Al、Ga、In、Sc、Y、及び La が選択される。図 1 は、デラフォサイト系酸化物の結晶構造の一例を示した結晶構造図であ

る。

【0010】この図1は、CuAlO<sub>2</sub>の結晶構造を示しているが、この結晶構造においてCu<sup>+</sup>及びO<sup>2-</sup>の周りの対称性は、O<sup>2-</sup>の場合、近接する陽イオンが1個のCu<sup>+</sup>と3個のAl<sup>3+</sup>であることを除けば、Cu<sub>2</sub>Oのそれに等しい。一方、各イオンは、c軸に垂直な平面に位置し、2次元の層状構造が形成されている。このため、Cu<sup>+</sup>上のd<sup>10</sup>電子間相互作用が2次元に低減されており、CuAlO<sub>2</sub>のバンドギャップはCu<sub>2</sub>Oよりも拡大される。なお、結晶構造中の繰り返し単位は、c

軸方向にCu-O-Al-O-Cuとなっている。  
【0011】この組成式ABO<sub>2</sub>で示されるデラフォサイト系酸化物(A:Cu又はAg、B:Al、Ga、In、Sc、Y、又はLaの1種)は、後述する実施例に示すように、p型導電性を示す導電性透明酸化物であることが実際に確認された。正孔が何に由来するのか今のところ解明されていないが、過剰酸素に起因すると考えられる。過剰酸素となるモデルのは2通りあり、一つは、陽イオン欠損で、他の一つは、隙間酸素の存在である。これらはいずれもCu<sub>2</sub>Oについて報告されていることであるが、デラフォサイト系酸化物にも同様のことがあてはまると推測される。

【0012】その一方で、上記デラフォサイト系酸化物には、ITO、AZO等と同じn型導電性を示すものもあることが確認された。いずれにしても、以上の知見か

ら、全く新しい組成を有する導電性透明酸化物が存在することが明らかになったのである。この新規組成を有するデラフォライト系の導電性透明酸化物は、従来のITO、AZO等と同様に、平面型表示装置用等の透明電極はもちろんのこと、pn接合を形成することにより、透明なトランジスタ等の透明半導体素子が実現される可能性がある。たとえば、窓上に配置される太陽電池などの実現の可能性もある。

【0013】そして、非常に興味深いことに、このデラフォライト系の導電性透明酸化物は、低い伝導性しか認められていないものの、pn両型の導電性を示すのである。また、デラフォライト系の導電性透明酸化物は、適当な元素を添加し、B元素及び酸素を一部置換することによって、より高い導電性を示す。p型導電性のためには、B元素の置換には、IIa族及びIIb族の元素が適当であり、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、又はCdの1種以上の添加が例示される。酸素の置換には、Nが適当である。一方、n型導電性のためには、B元素に対してIVa族及びIVb族の元素が適当であり、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、又はHfの1種以上が例示される。酸素に対してはFが適当である。具体的な置換対象及び置換元素は、たとえば表1、表2に示すことができる。

【0014】

【表1】

デラフォサイト系酸化物	置換対象	p型導電性	n型導電性
CuAlO <sub>2</sub>	Al	Be, Mg, Ca	Si, Ge
	O	N	F
CuScO <sub>2</sub>	Sc	Be, Mg, Ca, Zn	Ti, Si
	O	N	F
CuGaO <sub>2</sub>	Ga	Be, Mg, Ca, Zn	Si, Ge, Ti
	O	N	F
CuYO <sub>2</sub>	Y	Ca, Cd	Ti, Zr, Si, Sn
	O	N	F
CuLaO <sub>2</sub>	La	Sr, Ba	Zr, Hf, Sn
	O	N	F

【0015】

【表2】

デラフォサイト系酸化物	置換対象	p型導電性	n型導電性
AgAlO <sub>2</sub>	Al	Be, Mg, Ca	Si, Ge
	O	N	F
AgScO <sub>2</sub>	Sc	Be, Mg, Ca, Zn	Ti, Si
	O	N	F
AgGaO <sub>2</sub>	Ga	Be, Mg, Ca, Zn	Si, Ge, Ti
	O	N	F
AgInO <sub>2</sub>	In	Ca, Sr, Cd	Sn, Ti, Zr
	O	N	F

【0016】以下にこの発明の導電性透明酸化物の実施例を示す。もちろん、この発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0017】

【実施例】(実施例1) Cu<sub>2</sub>OとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>OとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ固相反応させ、CuAlO<sub>2</sub>及びCuGaO<sub>2</sub>の粉末を合成した。次いで、これらの粉末から焼結体を作製し、これをターゲットとしてRFスパッタリング法により、Ar/O<sub>2</sub>雰囲気下に各々の薄膜を室温においてSiO<sub>2</sub>ガラス基板上に作製した。これらの薄膜は非晶質であったため、CuAlO<sub>2</sub>についてはN<sub>2</sub>ガス下700で12時間、CuGaO<sub>2</sub>はN<sub>2</sub>ガス下800で12時間アニールした。

【0018】そして、得られたそれぞれの薄膜について、X線回折、光透過率、及び電気伝導度の温度依存性を測定した。光透過率の測定は、可視光からこれに近接する赤外領域で行った。電気伝導度の測定は、直流2端子法により行った。図2、図3、及び図4は、各々、CuAlO<sub>2</sub>の測定結果を示している。図2は、CuAlO<sub>2</sub>の焼結体及び薄膜のX線回折図である。

【0019】回折パターンに見られるピークから、いずれも、R3m空間群に属するデラフォサイト構造であることが確認される。薄膜には、さらに、(001)面上に配向する傾向が見られ、単相であることも確認される。図3は、CuAlO<sub>2</sub>の光透過率の測定結果を示した光透過率-波長相関図及び(h)<sup>2</sup>-h相関図である。

【0020】この図3からCuAlO<sub>2</sub>の光学的バンドギャップは3.0eV以上であり、可視域での透明性が確認される。図4は、CuAlO<sub>2</sub>の電気伝導度の温度依存性を示したlog-温度相関図である。図4に示した温度依存曲線から、CuAlO<sub>2</sub>は、半導体的な温度依存性を示すことが確認される。また、高温域での活性化エネルギーをだまかに見積ると、ほぼ0.2eV程度であり、バンドギャップの半分以下であることが分

る。価電子帯における正孔伝搬が示唆される。150K以下の低温域では、図4図中に合わせて示したように、電気伝導度は、ほぼT<sup>1/4</sup>法則に従う。これらの事実は、また、フェルミレベルに近いギャップ準位の存在を示唆している。

【0021】なお、室温での電気伝導度は0.95×10<sup>-1</sup>Scm<sup>-1</sup>であった。さらに、ホール係数を測定したところ、CuAlO<sub>2</sub>のホール係数Rhは、+48.6cm<sup>3</sup>C<sup>-1</sup>であった。p型導電性であることが示唆される。これら電気伝導度及びホール係数の測定結果から、キャリア濃度N1.3×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>及びホール移動度μ10.4cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>が得られる。

【0022】そして、室温でのゼーベック係数を測定したところ、CuAlO<sub>2</sub>のゼーベック係数Sは、+183μV/Kであった。p型導電性であることがまた示唆される。以上の結果から見て、CuAlO<sub>2</sub>は、透明で導電性を示すデラフォサイト系酸化物であると認められる。しかも、このCuAlO<sub>2</sub>は、p型導電性を示す導電性透明酸化物であるとも認められる。

【0023】CuGaO<sub>2</sub>についても、CuAlO<sub>2</sub>と全く同様に、p型導電性を示すデラフォサイト系導電性透明酸化物であると認められた。(実施例2)イオン交換法により合成したAgInO<sub>2</sub>粉末から焼結体を作製した。この焼結体をターゲットとし、RFスパッタリング法により、薄膜を、Ar/O<sub>2</sub>雰囲気下に400のSiO<sub>2</sub>基板上に作製した。成膜条件は以下の通りとした。

【0024】

RFパワー : 180W

スパッタ圧 : 0.1 torr

スパッタ圧比 : Ar/O<sub>2</sub> = 40/10

成膜時間 : 30分

ターゲット-基板間距離 : 25mm

次いで、この薄膜をO<sub>2</sub>ガス下500で12時間アニールした。

【0025】同様に、Snを5%添加(ドーブ)した薄膜も作製した。これらの薄膜について、ICP組成分析を行うとともに、実施例1と同様にして、X線回折により相の同定を行うとともに、光吸収スペクトルを3200~200nmの範囲で測定した。また、直流2端子法による電気伝導度、並びに室温におけるゼーベック係数の測定も合わせて行った。これらの結果を示したのが、図5、図6、及び図7である。

【0026】ICP組成分析の結果は、以下の表3に示す通りであった。

【0027】

【表3】

試料	Ag	In	Sn
AgInO <sub>2</sub>	1.00	0.97	-
Sn添加AgInO <sub>2</sub>	1.00	0.93	0.07

【0028】図5に示した薄膜X線回折パターンからは、各々の薄膜が単相からなることが確認される。また、図6に示した光吸収スペクトルから、光学的バンドギャップは4.4eVと求められ、可視域で透明であることが確認される。図7に示した電気伝導度の温度依存曲線からは、AgInO<sub>2</sub>薄膜は、室温付近において10<sup>-4</sup>S/cm程度の電気伝導度を示した。一方、Sn添加AgInO<sub>2</sub>薄膜は、6.0×10<sup>0</sup>S/cmという高い電気伝導度を示した。

【0029】これらいずれの薄膜もゼーベック係数Sは負の値となり、n型導電性であることが確認される。Sn添加AgInO<sub>2</sub>のゼーベック係数は、-70μV/Kであった。なお、Sn添加AgInO<sub>2</sub>のホール係数Rh、キャリア濃度N、及びホール移動度μは、それぞれ、-2.3×10<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>C<sup>-1</sup>、2.7×10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>、0.47cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>であった。

【0030】以上の測定結果から総合的に見て、AgInO<sub>2</sub>は、透明で導電性を示すテラフオサイト系酸化物であり、n型導電性を示す導電性透明酸化物であると認められる。さらに、SnによるInの一部置換は、n型導電性を向上させるとも認められる。

(実施例3)Ca、Cd、及びSrを各々1%添加する以外は、実施例2と同様にして薄膜を成膜した。また、

Caについては3、5、及び7%の添加も試みた。

【0031】図8、図9、及び図10は、各々、このようにして得られた薄膜のX線回折図、光透過率-波長相関図、及びlog<sub>10</sub>-温度相関図である。いずれの薄膜の場合にも、室温付近で約10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup>S/cmという高い電気伝導度を示し、また、ゼーベック係数は正の値となった。これらの結果から、p型のAgInO<sub>2</sub>が実現されることが確認される。

【0032】

10 【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、新規な導電性透明酸化物が提供される。また、p型導電性を示す全く新しい導電性透明酸化物も提供される。この導電性透明酸化物は、従来のITO、AZO等と同様に平面型表示装置用等の透明電極はもちろんのこと、透明半導体素子としての応用も可能であり、透明トランジスタや窓上に配置される太陽電池などの実現が期待される。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】この発明の導電性透明酸化物の一例として示したCuAlO<sub>2</sub>の結晶構造図である。

【図2】CuAlO<sub>2</sub>の焼結体及び薄膜のX線回折図である。

【図3】CuAlO<sub>2</sub>の光透過率の測定結果を示した光透過率-波長相関図及び(hν)<sup>2</sup>-hν相関図である。

【図4】CuAlO<sub>2</sub>の電気伝導度の温度依存性を示したlog<sub>10</sub>-温度相関図である。

【図5】AgInO<sub>2</sub>薄膜及びSn添加AgInO<sub>2</sub>薄膜のX線回折図である。

30 【図6】AgInO<sub>2</sub>及びSn添加AgInO<sub>2</sub>の光透過率の測定結果を示した光透過率-波長相関図及び(hν)<sup>2</sup>-hν相関図である。

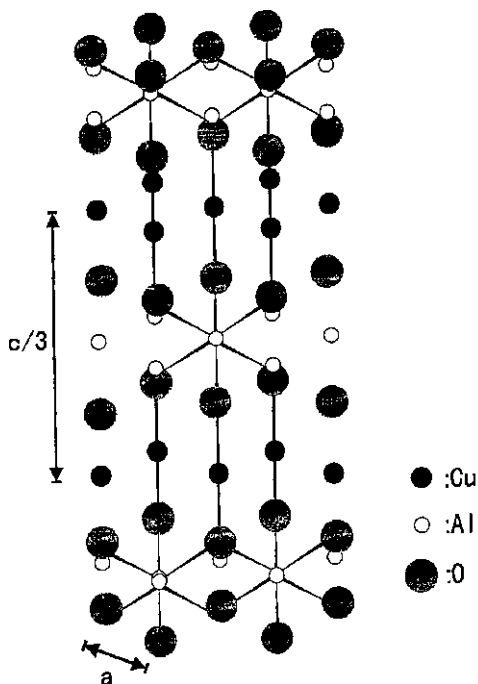
【図7】AgInO<sub>2</sub>及びSn添加AgInO<sub>2</sub>の電気伝導度の温度依存性を示したlog<sub>10</sub>-温度相関図である。

【図8】Ca添加AgInO<sub>2</sub>薄膜のX線回折図である。

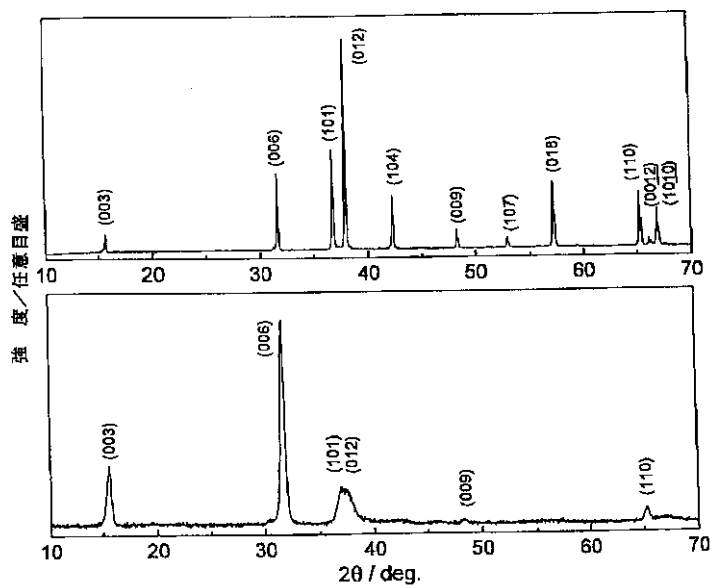
【図9】Ca添加AgInO<sub>2</sub>の光透過率-波長相関図である。

40 【図10】Ca、Cd、Srをそれぞれ添加したAgInO<sub>2</sub>のlog<sub>10</sub>-温度相関図である。

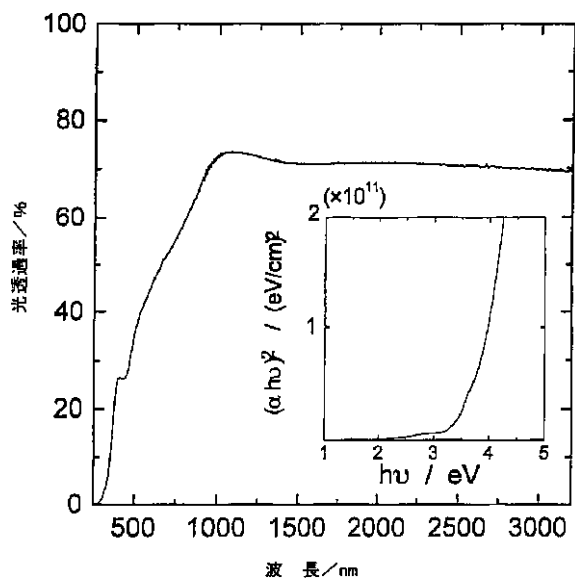
【 図 1 】



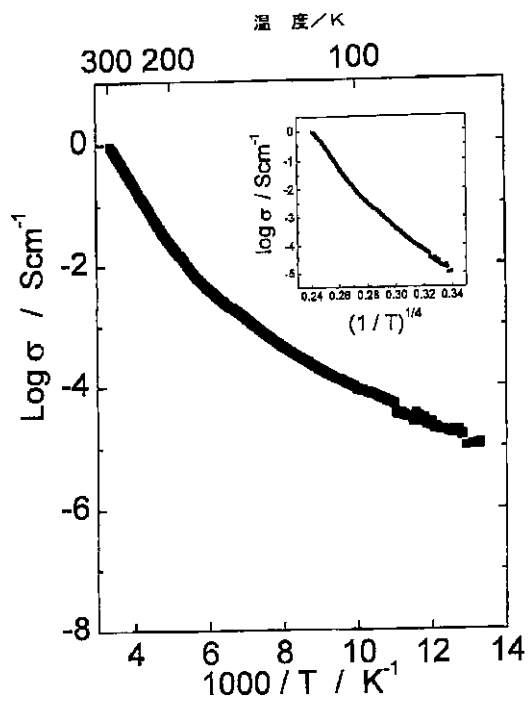
【 図 2 】



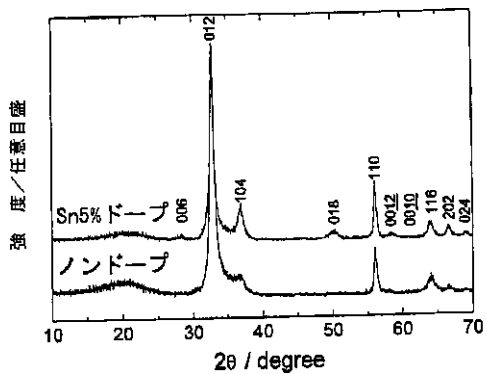
【 図 3 】



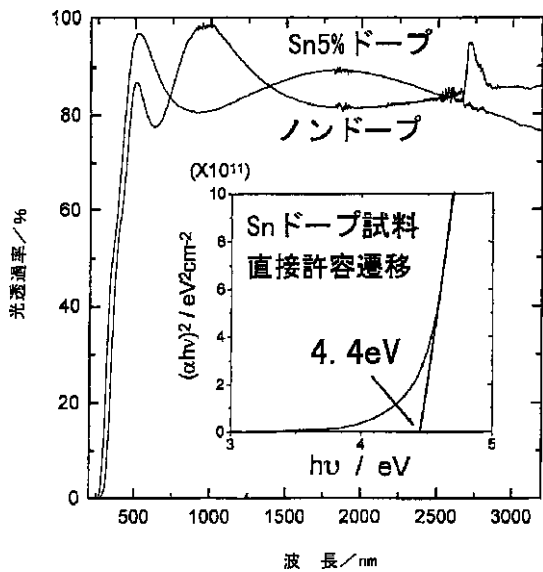
【 図 4 】



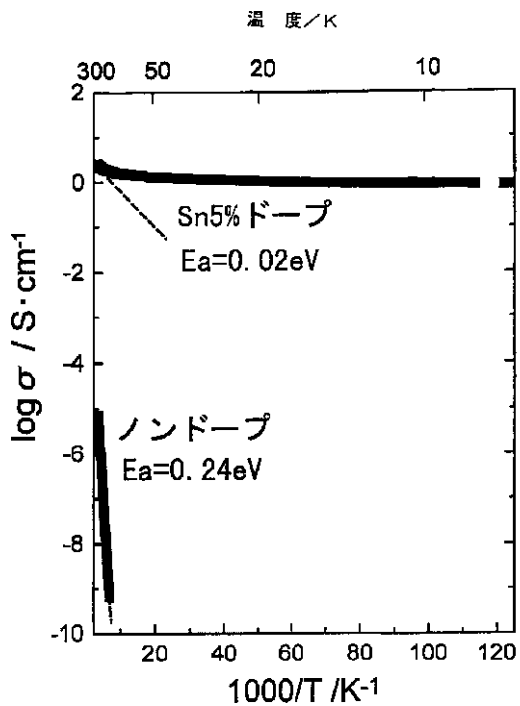
【 図 5 】



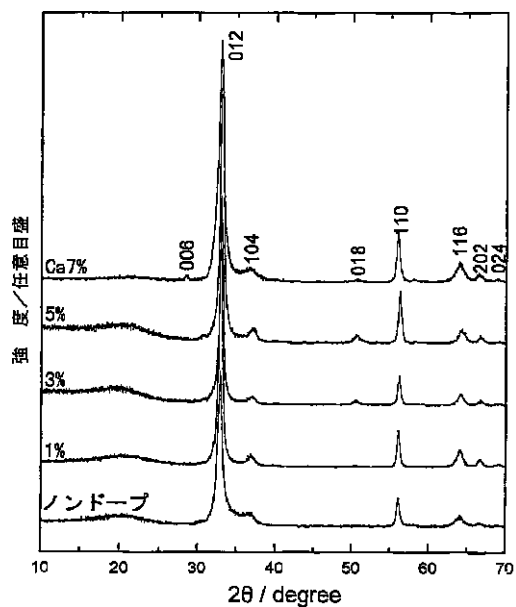
【 図 6 】



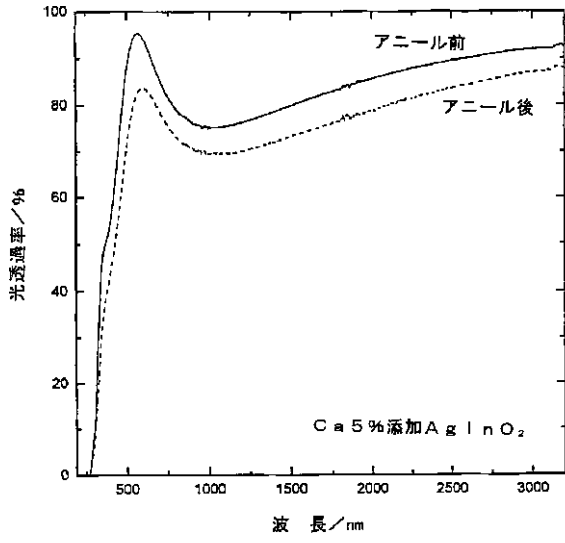
【 図 7 】



【 図 8 】



【図 9】



【図 10】

