

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年4月27日(27.04.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/069022 A1

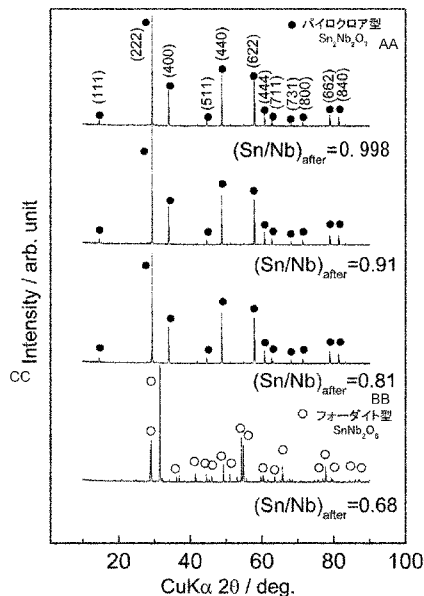
- (51) 国際特許分類:
C01G 33/00 (2006.01) H01L 21/368 (2006.01)
C04B 35/457 (2006.01) H01L 29/24 (2006.01)
C04B 35/495 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 21/363 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/080205
- (22) 国際出願日: 2016年10月12日(12.10.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-206351 2015年10月20日(20.10.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 菊地 直人(KIKUCHI Naoto); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国

立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 外岡 和彦(TONOOKA Kazuhiko); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 相浦 義弘(AIURA Yoshihiro); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 川中 浩史(KAWANAKA Hirofumi); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 王瑞平(WANG Ruiping); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 高島 浩(TAKASHIMA Hiroshi); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 三溝 朱音(SAMIZO Akane); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 池田 紳太郎(IKEDA Shintarou); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) Title: OXIDE SEMICONDUCTOR

(54) 発明の名称: 酸化物半導体



AA Type pyrochlore
BB Type fordite
CC Intensity/unit arbitraire

(57) Abstract: Provided is an oxide semiconductor wherein a p-type semiconductor can be realized, and the oxide semiconductor has excellent transparency, mobility, and weather resistance. By the present invention, an oxide semiconductor is realized by an oxide composite having a pyrochlore structure including Sn and Nb, the Sn/Nb compositional ratio satisfying the expression $0.81 \leq \text{Sn/Nb} < 1.0$. The oxide semiconductor has a wide gap of 2.2 eV, and is therefore a p-type semiconductor having transparency in the visible light region and high mobility. When the amount of Sn is small with respect to the stoichiometric composition of the compositional formula $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, i.e., $\text{Sn/Nb} < 1$, a p-type can be realized by generation of a structural defect V_{Sn} , and a pyrochlore structure is obtained when the compositional ratio Sn/Nb is at least 0.81.

(57) 要約: 酸化物半導体においてp型半導体を実現可能にし、透明性、移動度、耐候性の優れた酸化物半導体を提供する。Sn及びNbを含むパイロクロア構造を有し、組成比Sn/Nbが $0.81 \leq \text{Sn/Nb} < 1.0$ である酸化物複合体により、酸化物半導体を実現した。該酸化物半導体は、2.2 eVというワイドギャップを有するため可視光領域で透明性を有し、かつ高移動度のp型半導体である。Snが組成式 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の量論組成に対して少ないとき、即ち $\text{Sn/Nb} < 1$ のときに、構造欠陥 V_{Sn} の生成により、p型を実現でき、組成比Sn/Nbが 0.81 以上するとき、パイロクロア構造をとる。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：酸化物半導体

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物複合体により構成される酸化物半導体に係り、特に p 型半導体特性を実現可能とする酸化物半導体に関する。

背景技術

[0002] 従来、酸化物複合体として、可視光領域で高い透明性をもち、かつ高い電気伝導性を示す透明導電体材料や透明半導体材料が知られ、透明電極等に広く用いられている。例えば、透明半導体には、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、及びこれらの母体材料に不純物を添加した Sn 添加 In_2O_3 、Al 添加 ZnO 、Ga 添加 ZnO 、Sb 添加 SnO_2 、F 添加 SnO_2 などが知られているが、これらは全て電子が荷電担体となる n 型半導体である。一方、半導体には正孔を荷電担体とする p 型半導体がある。可視光領域で透明な n 型と p 型の半導体がそろえば、pn 接合を形成することによって、可視光領域で透明なダイオードやトランジスタ、太陽電池などを作ることが可能となる。

[0003] すでに Cu_2O や NiO などが p 型半導体として知られているが、可視光領域に光吸収があり、強い着色を持っているため、透明ではない。1990 年以降、透明 p 型導電体の研究開発がすすめられ、いくつかの新しい透明 p 型導電体が報告された。例えばデラフォサイト構造をもつ ABO_2 ($\text{A}=\text{Cu}$ または Ag の少なくとも 1 種類、 $\text{B}=\text{Al}$ 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 Cr 、 Rh または La の少なくとも 1 種類) の化学式で表される酸化物複合体、 LnCuOCh ($\text{Ln}=\text{ランタノイド元素または Y の少なくとも 1 種類}$ 、 $\text{Ch}=\text{S}$ 、 Se 、または Te の少なくとも 1 種類) の化学式で表されるオキシカルコゲナイド化合物、 ZnO の化学式で表される酸化亜鉛などである。しかし、デラフォサイト構造をもつ化合物は正孔の移動度が低い。また、オキシカルコゲナイド化合物は、移動度や正孔濃度はかなり高いが、大気雰囲気中で酸化してしまい、特性劣化が著しい。また、酸化亜鉛は、もともと電子を荷

電担体とする n 型半導体であるため、電子を生成する構造欠陥濃度を極限まで少なくし、かつ窒素などの p 型半導体特性を発現する構造欠陥を導入する必要がある。そのため、p 型の構造欠陥導入にともなう n 型構造欠陥生成や n 型構造欠陥濃度の低減の困難さなどから、p 型半導体特性を有する酸化亜鉛の作製が難しく再現性に乏しい。よって、電子デバイスに適した透明 p 型半導体は実現が困難である。

[0004] 酸化物半導体は、酸素を含む大気中で酸化反応に強い半導体材料として期待されている。ところが、酸化物で p 型伝導性を実現することは難しい。これは酸化物では価電子帯上端部の電子が酸素イオン上に局在するためである。デラフォサイト化合物では価電子帯上端部に金属の d 軌道成分を導入し、オキシカルコゲナイド化合物では価電子帯上端部にカルコゲン元素の p 軌道成分を導入して、価電子帯上端部の電子の局在性を低下させている。また、価電子帯の上端部に d 軌道や p 軌道よりも大きな電子軌道半径をもつ金属元素の s 軌道を導入すれば、価電子帯上端部の電子の局在性を低下させ、高い移動度が期待できる。加えて s 軌道の等方的な球状構造は結合角や結合距離のばらつきを引き起こす結晶構造の乱れに対する移動度の低下を抑制できることが期待される。この考え方に基づいて価電子帯上端部にスズの s 軌道成分を導入した酸化スズ (SnO) において p-チャンネルトランジスタの作製が報告されている (例えば特許文献 1 参照)。また、 SnO のバンドギャップは 0.7 eV と可視光領域よりも小さいエネルギーのため可視光領域に強い着色があり、可視光領域での透明性は確保できないことが知られている。

[0005] パイロクロア構造の酸化物に関連して、次のような公知文献がある。

[0006] 組成式 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ で表されるパイロクロア構造を有する金属酸化物は、価電子帯上端部が Sn の 5 s 成分から構成されることが報告されている (非特許文献 1 参照)。

[0007] 簡便な組成式で $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と記述される化合物の構造に関する研究で、(1) 2 価の Sn サイトの一部が欠損していること、(2) 5 価の Nb サイト

トの一部に酸化されて4価になった S_n の一部が置換されること、が知られている。これら2つの構造欠陥を表記すれば、 $S_{n-2-x}(Nb_{2-y}S_n)_yO_{7-x-0.5y}$ となる。さらに $x, y = 0.1 - 0.48$ の範囲でパイロクロア構造を維持すると記載されている（非特許文献2）。

[0008] また、パイロクロア構造の酸化物は、光を照射することによって有機物の分解が起こり光触媒として働くとの報告がある（特許文献2、3参照）。特許文献2には、 $S_nNb_2O_7$ （酸化物半導体）と酸化チタンとからなる酸化物複合体の光触媒が報告されている。特許文献2では、該光触媒は、伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる異種の酸化物半導体による接合部を有する酸化物複合体により構成される。特許文献3には、 ABO_{4+x} （ただし、 $-0.25 \leq x \leq 0.5$ 、Aイオンは S_n 元素、BイオンはNb、Taから選択された1種以上の元素）で表され、蛍石構造からみて酸素イオン欠損が規則的に存在しかつ陽イオンが規則配列したパイロクロア型構造の酸素欠損位置に酸素が充填されたパイロクロア関連構造、 $\alpha-PbO_2$ 関連構造あるいはルチル関連構造のいずれかの構造を有する光触媒が報告されている。該光触媒に対して、比較例1として、酸化の進んでいない $S_nNb_2O_7$ のパイロクロア構造の生成物がほとんど光触媒性を有していないこと報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開2010/010802号公報

特許文献2：特開2003-117407号公報

特許文献3：特開2004-344733号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Y. Hosogi、Y. Shimodaira、H. Kato、H. Kobayashi、A. Kudo、Chemistry of Materials 20、1299 (2008)

非特許文献2：M. A. Subramanian、G. Aravamudan、G. V. Subba Rao、Progress in Solid State Chemistry 15、55 (1983)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 従来、酸素を含む大気中で酸化反応に強い酸化物半導体において、電子デバイスに適した透明p型半導体は実現が困難であった。特に、可視光領域で透明なn型とp型の半導体が揃えばpn接合が作成でき、透明な半導体装置が期待されるが、実現が困難であった。

[0012] 本発明は、これらの問題を解決しようとするものであり、本発明は、可視光領域で光吸収が少なく、かつ高い荷電担体の移動度が実現できる新規な酸化物半導体を提供することを目的とする。また、本発明は、p型の半導体特性を示す酸化物半導体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、前記目的を達成するために、以下の特徴を有するものである。

[0014] 本発明は、酸化物半導体であって、Sn及びNbを含むパイロクロア構造を有する酸化物複合体からなり、組成比Sn/Nbが $0.81 \leq \text{Sn/Nb} < 1.0$ であることを特徴とする。また、本発明の酸化物半導体は、正孔が荷電担体となることを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、酸化物半導体において、ワイドギャップを有する透明でかつ高移動度の半導体を実現できた。また、本発明の酸化物半導体により、p型の酸化物半導体を実現できた。本発明の酸化物半導体では、SnとNbを含むパイロクロア構造を有するので、バンドギャップが 2.2 eV というワイドギャップを実現できるため、可視光領域で高い透明性を有する。

[0016] 本発明の酸化物半導体は価電子帯上端部がSnの5s成分から構成される。このことにより、s軌道は軌道半径が大きく等方的な球状であるため、電子の局在性を低下させ、高い移動度が構造乱れに対しても実現できるという効果を奏する。

[0017] 本発明の半導体は、酸化物からなるので、耐候性を有するため、本発明の

p型酸化物半導体とn型酸化物半導体によるpn接合を形成すれば、耐候性に優れた電子デバイスを実現できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]第1の実施の形態における、酸化物複合体の分析組成値 (S_n/N_b)_{after} が0.68、0.81、0.91、0.998である場合のX線回折パターンを示す図である。

[図2]第1の実施の形態における、仕込み組成値 (S_n/N_b)_{before} と焼成後の分析組成値 (S_n/N_b)_{after} の関係を表す図である。

[図3]第1の実施の形態における、分析組成値 (S_n/N_b)_{after} に対する比抵抗の変化を示す図である。

[図4]第1の実施の形態における、分析組成値 (S_n/N_b)_{after} に対する荷電担体の濃度の変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の実施の形態について以下説明する。

[0020] 本発明者は、パイロクロア構造の酸化物複合体において、半導体特性が S_n/N_b の組成比により影響をうけることに着目して研究開発を行い、優れた半導体特性を有し、また、p型の半導体特性を有する酸化物半導体を得るに到ったものである。

[0021] 本発明の実施の形態の酸化物半導体は、価電子帯の上端部が S_n の5s軌道から構成されたバンドギャップの小さい S_nO に対して、 Nb_2O_5 との複酸化物形成によって結合のイオン性を高め、バンドギャップのワイド化を実現した組成式 $S_n_2Nb_2O_7$ において、結晶構造がパイロクロア (pyrochlore) 構造を有し、かつ S_n と Nb の組成比 S_n/N_b が $0.81 \leq S_n/N_b < 1.0$ である半導体である。

[0022] また、本発明の実施の形態の酸化物半導体は、p型の荷電担体である正孔を形成するように、 S_n が量論組成比に対して少ない組成をもつ $S_n_2Nb_2O_7$ であって、構造欠陥の表記法であるクレーガー＝ピンク (Kroger-Vink) の表記法で「 V''_{s_n} 」と表記される構造欠陥を有する半導体で

ある。

[0023] p型半導体特性が発現する機構は以下のように考えることができる。

[0024] 上記非特許文献2の説明で述べたように、簡便な組成式で $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と記述される化合物において、2つの構造欠陥を表記すれば $\text{Sn}_{2-x}(\text{Nb}_{2-y}\text{Sn}_y)\text{O}_{7-x-0.5y}$ となる。 $x, y = 0.1 - 0.48$ の範囲でパイロクロア構造を維持する。

[0025] ところで、これらの2つの構造欠陥は、クレーガー＝ピンクの表記法によれば、それぞれ V''_{Sn} と Sn'_{Nb} となり、いずれも負電荷をもった構造欠陥となる。したがって、これらの欠陥が生成した場合、いずれも正孔の生成をもたらす構造欠陥中心となると考えられる。つまり、量論組成よりも少ない、すなわち $\text{Sn}/\text{Nb} < 1$ は、 V''_{Sn} で表される構造欠陥を示していることになる。 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ において SnO の蒸気圧は Nb_2O_5 の蒸気圧に比べて大きいので、化合物合成時の焼成過程において、Nbに対してSnの優先的な揮発が生じ、これが V''_{Sn} の生成をもたらすと考えられる。

[0026] パイロクロア構造の酸化物複合体において、上記非特許文献2をはじめ、従来、p型半導体特性が発現したものはなかった。それは、 -2 価の欠陥 V''_{Sn} の生成は、同時に $+2$ 価の酸素欠損 $V^{\cdot\cdot}\text{O}$ を生成し、電荷補償してしまうので、正孔の生成によるp型伝導の発現が得られないため、と考えられる。 V''_{Sn} と $V^{\cdot\cdot}\text{O}$ の生成量は酸化物複合体を作製するときの温度や雰囲気ガス条件に依存すると考えられる。本発明では、 V''_{Sn} の生成を試料調製時の組成比 Sn/Nb を変えることで制御する一方、 $V^{\cdot\cdot}\text{O}$ は雰囲気ガス条件によって制御する。これにより V''_{Sn} と $V^{\cdot\cdot}\text{O}$ の同時生成による電荷補償を抑制し、p型半導体特性の発現につながったと考えられる。p型半導体特性はバルク状でも薄膜状でも発現する。

[0027] 本実施の形態のp型半導体とpn接合を形成するのに適するn型半導体として、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、及びこれらの母体材料に不純物を添加したSn添加 In_2O_3 、Al添加 ZnO 、Ga添加 ZnO 、Sb添加 SnO_2 、F添加 SnO_2 等が挙げられ、特に ZnO が、キャリア濃度の制御の容易性に

よる絶縁体から半導体まで作製できる特徴に加え、パターニングの際のエッチングやしやすさや原料の希少性の問題がないこと等の点から好ましい。

[0028] (第1の実施の形態)

本実施の形態では、Sn及びNbを含むパイロクロア構造を有する酸化物複合体からなる酸化物半導体について説明する。Sn、Nb及び酸素からなるパイロクロア構造を有する酸化物複合体において、組成比Sn/Nbに対応する特性を調べた。以下に示すように、組成比Sn/Nbが $0.81 \leq \text{Sn/Nb} < 1.0$ で、パイロクロア構造を示し、かつ正孔を荷電担体とするp型半導体特性を発現する。

[0029] [Sn及びNbを含むパイロクロア構造を有する酸化物複合体の製造]

(実施例1)

SnO粉末(株式会社高純度化学研究所 純度99.5%)とNb₂O₅(株式会社高純度化学研究所 純度99.9%)を秤量したものを、メノウ製乳鉢に入れ、エタノール(和光純薬株式会社 特級)を加えながら約1時間湿式混合した。このとき、SnOとNb₂O₅は、SnとNbの比(Sn/Nb)が原子数比で0.95、1.00、1.10、1.20、1.30、1.40となるように混合した。この仕込み組成値を以後「(Sn/Nb)_{before}」と表記する。試料調整時の試薬秤量の量を表1にまとめて示す。なお、(Sn/Nb)_{before}が0.85の試料は、後述する比較例1に対応する。

[0030] [表1]

(Sn/Nb) _{before}	SnO	Nb ₂ O ₅
0.85	2.301 g	2.665 g
0.95	2.572 g	2.665 g
1.00	2.707 g	2.665 g
1.10	2.707 g	2.932 g
1.20	2.707 g	3.198 g
1.30	2.707 g	3.465 g
1.40	2.707 g	3.731 g

[0031] その後、室温で一晩放置してエタノールを乾燥させ、およそ6等分した粉末を一軸加圧(直径15ミリ、170MPa)し、6個の円板状の圧粉体を

作製した。アルミナボート上に圧粉体をのせ、直径50ミリ、長さ800ミリのアルミナ炉心管をもつ電気炉中に入れ、窒素ガスを流量150ml/分流通しながら900℃で4時間仮焼成した。仮焼成した圧粉体はメノウ製乳鉢内で解砕し、バインダーとしてポリビニルアルコール水溶液を試料に対して2wt.%となるように添加してエタノールとともに混合し、室温で一晩放置して乾燥させた。その後、ふるいで粒径を212μm以下にそろえ、一軸加圧（直径15ミリ、170MPa）した後に静水圧成形（285MPa）を行い、直径約15mm、厚さ約1.2mmの成形体を作製した。得られた成形体はアルミナボートに乗せ、窒素ガス（流量：150ml/分）を流しながら1100℃で4時間本焼成した。後述する表2に示すように、試料番号1乃至5は、仕込み組成値（ $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{before}}$ ）がそれぞれ1.40、1.30、1.20、1.00、0.95で、焼成時の窒素ガス（ N_2 ガス）流量が150ml/分の条件で作製した試料である。

[0032]（比較例1）

比較例1は、 SnO と Nb_2O_5 を、 Sn と Nb の比（ Sn/Nb ）が原子数比で0.85となるように混合した点でのみ実施例1と異なる例である。比較例1（試料番号6）は、作製条件を実施例1と同様にして、焼成時の窒素ガス（ N_2 ガス）流量が150ml/分の条件で作製した。

[0033]（実施例2）

実施例2は、実施例1とは、焼成時の窒素ガス（ N_2 ガス）流量のみが異なり、他の作製条件は同様にして実施した。後述する表2に示すように、試料番号7乃至12は、仕込み組成値（ $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{before}}$ ）がそれぞれ1.40、1.30、1.20、1.10、1.00、0.95で、焼成時の窒素ガス（ N_2 ガス）流量が50ml/分の条件で作製した試料である。

[0034]（実施例3）

実施例3は、実施例1とは、焼成時の窒素ガス（ N_2 ガス）流量のみが異なり、他の作製条件は同様にして実施した。後述する表2に示すように、試料番号13及び14は、仕込み組成値（ $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{before}}$ ）がそれぞれ1

、30、1.00で、焼成時の窒素ガス（ N_2 ガス）流量が20ml／分の条件で作製した試料である。

[0035] [Sn及びNbを含むパイロクロア構造を有する酸化物複合体の分析組成値と電気特性]

実施例1、2、3及び比較例1で得られた試料の結晶構造の同定は、X線回折装置（パナリティカル X' Pert Pro MRD）により行った。焼成後のSn／Nbの組成比の見積もりは波長分散型蛍光X線分析装置（リガクZSX）を用いた。焼成後の分析組成値は「（Sn／Nb）_{after}」と表記する。試料の電気特性の評価は、円形試料の四隅に金電極を蒸着した試料を準備し、ファンデルパウ配置によりホール効果測定装置（東陽テクニカ Resitest 8310）を用いて行った。すべての測定は室温で行った。

[0036] 図1に、 $Sn_2Nb_2O_7$ 試料の（Sn／Nb）_{after}によるX線回折パターンの変化を示す。図1の横軸は、CuK α 線を使った入射角度 θ に対する回折角度 2θ である。（Sn／Nb）_{after}が0.81、0.91、0.998の場合のX線回折パターンには、立方晶系に属するパイロクロア構造をもつ $Sn_2Nb_2O_7$ に帰属するピーク（黒丸で示す（222）（400）（440）（622）等）が顕著に表れている。一方、（Sn／Nb）_{after}が0.68では、単斜晶系に属するフォーダイト（foordite）構造をもつ $SnNb_2O_6$ に帰属するピークのみが見られ、パイロクロア構造は得られなかった。このことから、分析組成値が $0.81 \leq (\text{Sn} / \text{Nb})_{\text{after}} < 1.00$ の範囲の試料は、立方晶系に属するパイロクロア構造をもつ $Sn_2Nb_2O_7$ であることが分かる。

[0037] 表2に、仕込み組成値（（Sn／Nb）_{before}）と焼成時の窒素ガス（ N_2 ガス）流量を変えて作製した試料の、分析組成値（Sn／Nb）_{after}と電気測定結果（比抵抗、荷電担体の濃度、移動度、荷電担体のタイプ）をまとめて示す。

[0038]

[表2]

	試料 番号	作製条件		測定結果				
		(Sn/Nb) before	N ₂ 流量 (ml/分)	(Sn/Nb) after	比抵抗 ($\times 10^2 \Omega \text{ cm}$)	荷電担体の 濃度 ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)	移動度 ($\times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	荷電担体 のタイプ
実施例 1	1	1.40	150	0.980	20.0	13.1	29.0	P
	2	1.30	150	0.969	17.5	35.7	11.9	P
	3	1.20	150	0.887	84.6	47.5	18.8	P
	4	1.00	150	0.838	15.0	74.4	134	P
	5	0.95	150	0.811	9.88	4630	2.34	P
比較例 1	6	0.85	150	0.675	—	—	—	—
実施例 2	7	1.40	50	0.940	51.1	2.30	59.2	P
	8	1.30	50	0.998	36.3	8.88	20.2	P
	9	1.20	50	0.907	20.3	81.7	4.63	P
	10	1.10	50	0.869	8.71	197	6.06	P
	11	1.00	50	0.853	2.27	2450	1.16	P
	12	0.95	50	0.821	1.38	5120	1.32	P
実施例 3	13	1.30	20	0.975	15.9	7.31	64.0	P
	14	1.00	20	0.862	4.01	945	2.26	P

[0039] 図2に、試料の仕込み組成値 ($(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{before}}$) と焼成後の分析組成値 ($(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$) をプロットしたものを示す。仕込み組成値が $0.85 \leq (\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{before}} \leq 1.3$ の間では、 $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{before}}$ の増加に伴い、 $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ が増加していた。しかし、 $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{before}} = 1.4$ では $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ の値が減少していた。これはパイロクロア構造を構成しない過剰のSnが焼成時に優先的に蒸発したためと考えられる。つまり、パイロクロア構造をもつ組成式 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ で表される化合物は、焼成後の分析組成値 $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ が $1.0 \leq (\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ となることは難しいことを示している。よって、本実施の形態では、厳密には、量論組成よりも少ない、すなわち $\text{Sn}/\text{Nb} < 1$ の組成が得られている。

[0040] 図3に、 $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ に対する比抵抗の変化を示す。図3は、 $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ がおよそ0.81からおよそ1.0の範囲における、比抵抗の値を示す。試料の比抵抗は $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ の減少に従って低下しており、比抵抗と $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ により相関があることがわかる。図3では

、焼成時の窒素流量が 150 ml/min （黒丸）、 50 ml/min （黒三角）、 20 ml/min （白丸）の場合を示した。なお、図中のエラーバーは標準偏差 σ を示す。

[0041] 図4に、 $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ に対する荷電担体の濃度の変化を示す。図4でも、焼成時の窒素流量が 150 ml/min （黒丸）、 50 ml/min （黒三角）、 20 ml/min （白丸）の場合を示した。図4においても、エラーバーは標準偏差 σ を示す。図4に示されるように、 $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ がおおよそ 0.81 からおおよそ 1.0 の範囲において、試料によるばらつきが大きく、図3の比抵抗の結果よりばらつきが大きい、 $(\text{Sn}/\text{Nb})_{\text{after}}$ の減少に従って荷電担体の濃度が増加していることが分かる。これはパイロクロア構造中の Sn が欠損し、 Sn の空孔 V''_{Sn} が Sn/Nb の減少によって生成したものと考えられる。 Sn の空孔 V''_{Sn} はキャリア正孔を生成する欠陥であるため、 V''_{Sn} の増加に伴いp型半導体の荷電担体である正孔の濃度が増加したと考えられる。

[0042] 以上、X線回折による結晶相の同定、およびホール効果測定による電気特性評価の結果から、簡便な組成式で $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と表される化合物では、組成比 Sn/Nb が $0.81 \leq \text{Sn}/\text{Nb} < 1.0$ となる場合において、パイロクロア構造単相を示し、かつ正孔を荷電担体とするp型半導体特性を発現することが明らかである。

[0043] 上述の酸化物複合体の製造方法によりバルク状の複合体の場合を例示したが、薄膜状でも同様のp型特性が得られる。薄膜状の酸化物半導体は、スパッタリング法、加熱や電子ビームによる蒸着法、イオンプレーティング法などの真空成膜技術に加え、溶液を出発原料としたスピコーティング法やスプレーコーティング等の酸化物薄膜製造技術により製造できる。

[0044] なお、上記実施の形態等で示した例は、発明を理解しやすくするために記載したものであり、この形態に限定されるものではない。

産業上の利用可能性

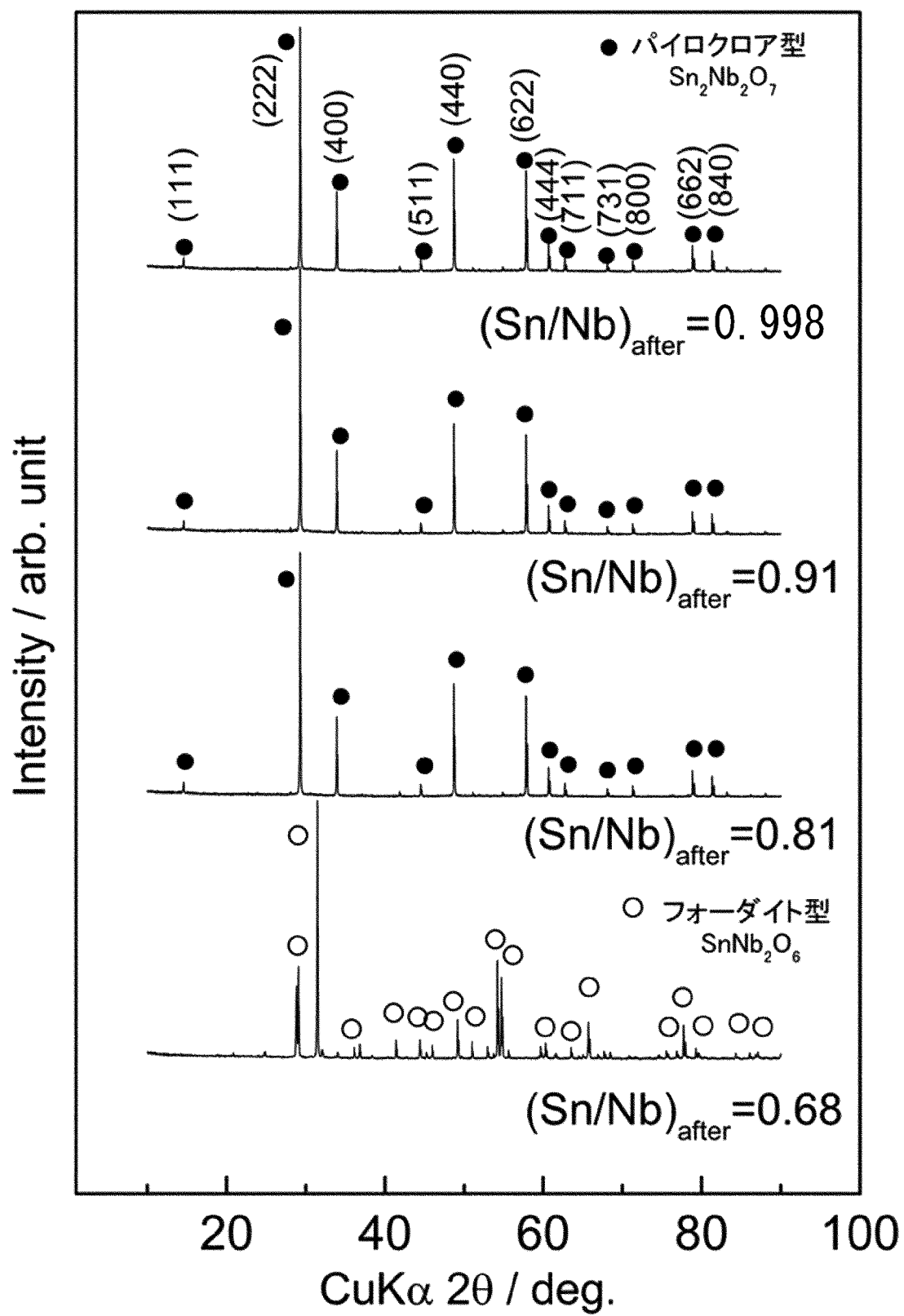
[0045] 本発明の酸化物半導体は、p型半導体を実現可能であるので、可視光領域

で透明な n 型と p 型の半導体により p n 接合を実現でき、透過型ディスプレイや透明トランジスタ等の装置に広く利用でき、産業上有用である。

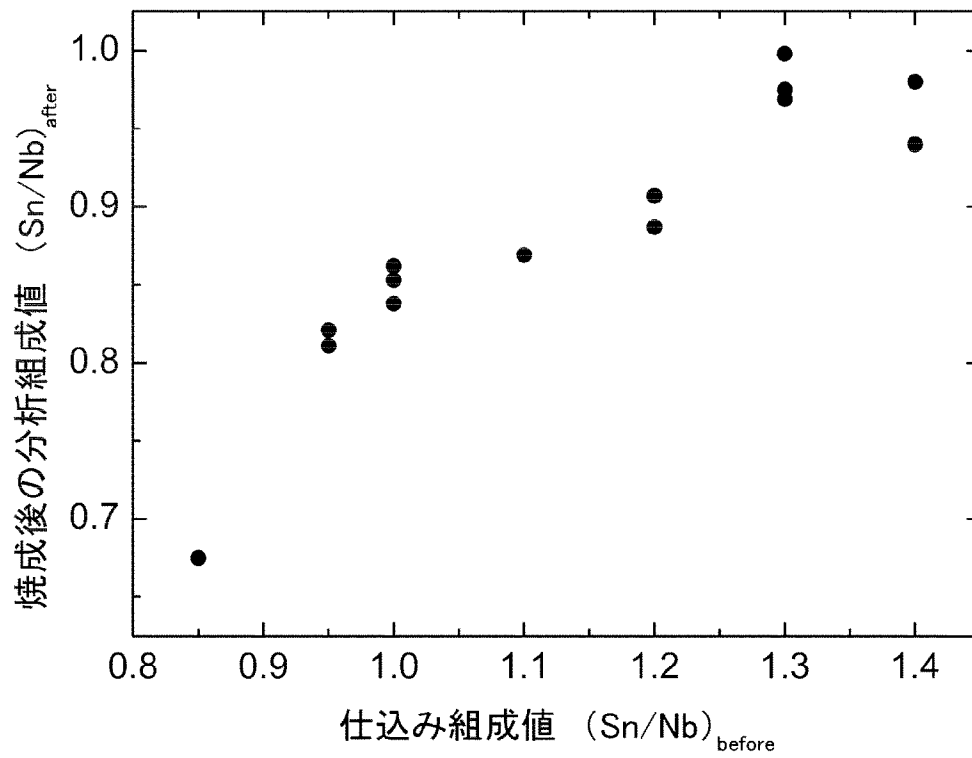
請求の範囲

- [請求項1] S_n 及び N_b を含むパイロクロア構造を有する酸化物複合体からなり、組成比 S_n / N_b が $0.81 \leq S_n / N_b < 1.0$ であることを特徴とする酸化物半導体。
- [請求項2] 正孔が荷電担体となることを特徴とする請求項1記載の酸化物半導体。

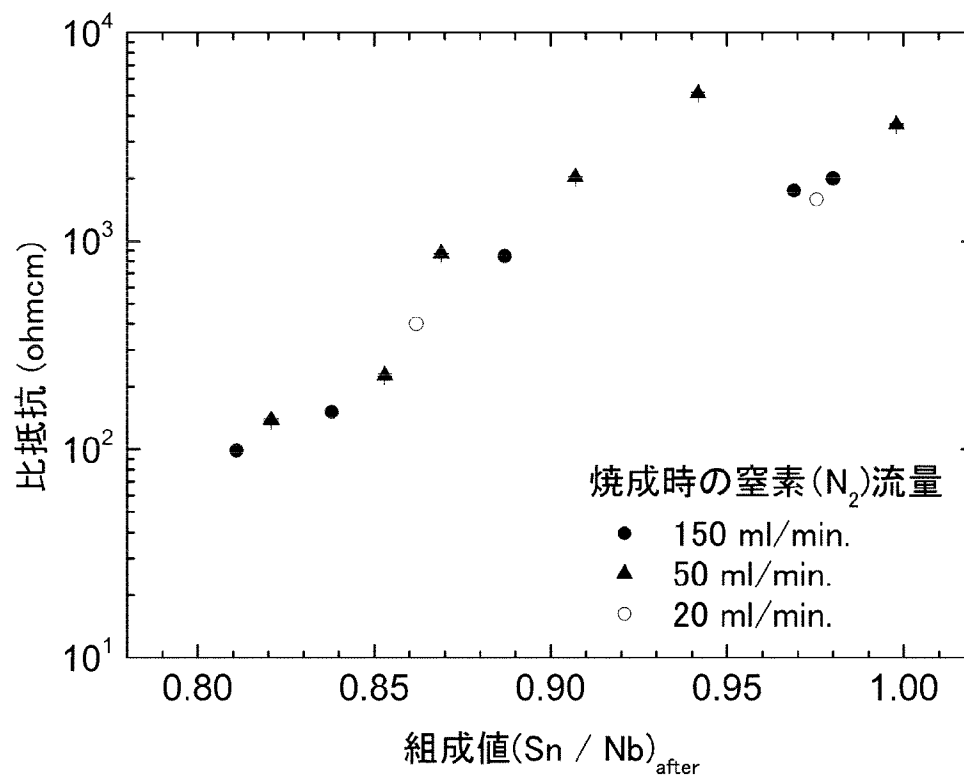
[図1]



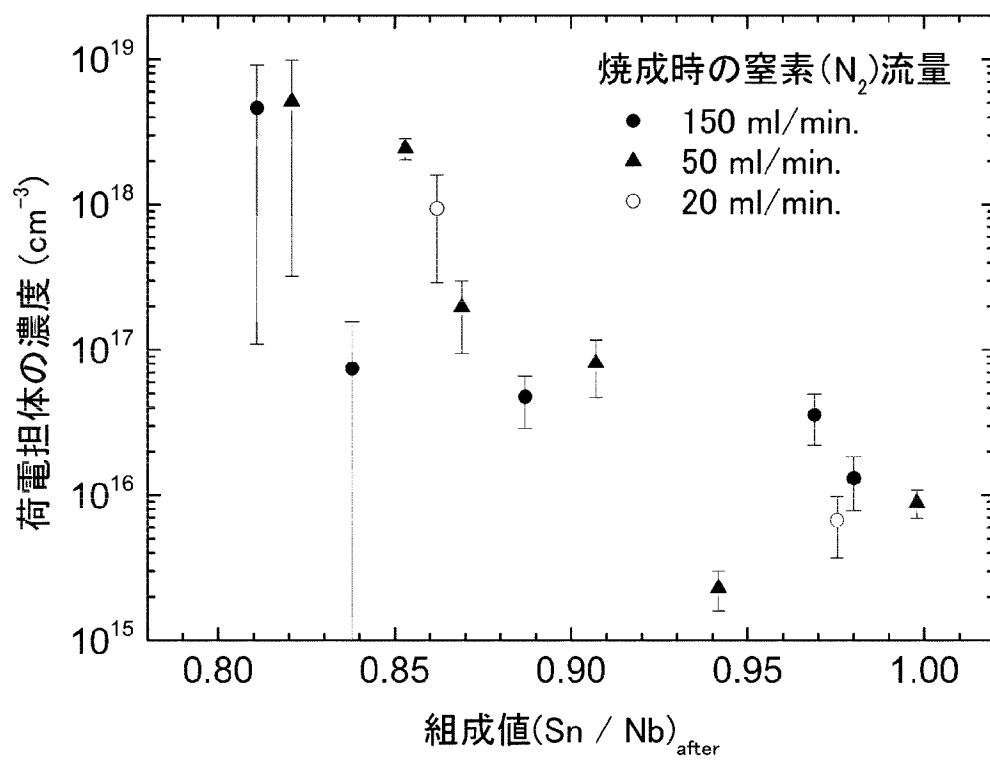
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G33/00(2006.01)i, C04B35/457(2006.01)i, C04B35/495(2006.01)i,
H01L21/363
(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/24(2006.01)i,
H01L29/786(2006.01)i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G33/00, C04B35/457, C04B35/495, H01L21/363, H01L21/368, H01L29/24,
H01L29/786

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KATAYAMA, Shota et al., Journal of Crystal Growth, Epitaxial growth of tin(II) niobate with a pyrochlore structure, 2015.04.15, Vol. 416, p. 126-129, ISSN 0022-0248, particularly, p.127	1-2
X	CRUZ, Luisa Paula et al., Pyrochlore-type tin niobate, Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 2001, Vol. C57, No. 9, p. 1001-1003, ISSN 0108-2701, particularly, p.1002	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 December 2016 (22.12.16)

Date of mailing of the international search report
10 January 2017 (10.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-219703 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 21 December 1983 (21.12.1983), claims; page 17, upper left column, line 9 to page 18, upper left column, line 12 & US 4548741 A claims; column 14, line 32 to column 15, line 33 & EP 95775 A1 & KR 10-1988-0001308 B1	1-2
A	JP 2003-117407 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 22 April 2003 (22.04.2003), claims; paragraphs [0077] to [0080] & US 2003/0144140 A1 claims; paragraphs [0170] to [0179] & WO 2003/013727 A1 & EP 1522342 A1 & CN 1461237 A & KR 10-2004-0018901 A	1-2
A	JP 2004-344733 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), claims (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G33/00(2006.01)i, C04B35/457(2006.01)i, C04B35/495(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/24(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G33/00, C04B35/457, C04B35/495, H01L21/363, H01L21/368, H01L29/24, H01L29/786

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	KATAYAMA, Shota et al., Journal of Crystal Growth, Epitaxial growth of tin(II) niobate with a pyrochlore structure, 2015.04.15, Vol. 416, p. 126-129, ISSN 0022-0248, 特に p.127	1-2
X	CRUZ, Luisa Paula et al., Pyrochlore-type tin niobate, Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 2001, Vol. C57, No. 9, p. 1001-1003, ISSN 0108-2701, 特に p.1002	1-2

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.12.2016

国際調査報告の発送日

10.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 真明

4G

3640

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 58-219703 A (イー・アイ・デユ・ポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1983. 12. 21, 特許請求の範囲, 第 17 頁左上欄第 9 行-第 18 頁左上欄第 12 行 & US 4548741 A, 請求の範囲, 第 14 欄第 32 行-第 15 欄第 33 行 & EP 95775 A1 & KR 10-1988-0001308 B1	1-2
A	JP 2003-117407 A (住友金属鉱山株式会社) 2003. 04. 22, 特許請求の範囲, [0077]-[0080] & US 2003/0144140 A1, 請求の範囲, [0170]-[0179] & WO 2003/013727 A1 & EP 1522342 A1 & CN 1461237 A & KR 10-2004-0018901 A	1-2
A	JP 2004-344733 A (住友金属鉱山株式会社) 2004. 12. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2