	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0112716 (43) 공개일자 2012년10월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C23C 14/08 (2006.01) C04B 35/00 (2006.01) C23C 14/24 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7020398 (22) 출원일자(국제) 2010년12월28일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년08월02일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/073700 (87) 국제공개번호 WO 2011/092993 국제공개일자 2011년08월04일 (30) 우선권주장 JP-P-2010-020343 2010년02월01일 일본(JP) JP-P-2010-170331 2010년07월29일 일본(JP)		(71) 출원인 류코쿠 유니버시티 일본국 교토시 후시미쿠 후카쿠사 츠카모토초 67 (72) 발명자 야마조에, 세이지 일본, 5202194, 시가, 오츠-시, 세타, 오에-쵸, 요코타니, 1-5, 류코쿠 유니버시티 내 와다, 타카히로 일본, 5202194, 시가, 오츠-시, 세타, 오에-쵸, 요코타니, 1-5, 류코쿠 유니버시티 내 (74) 대리인 청운특허법인

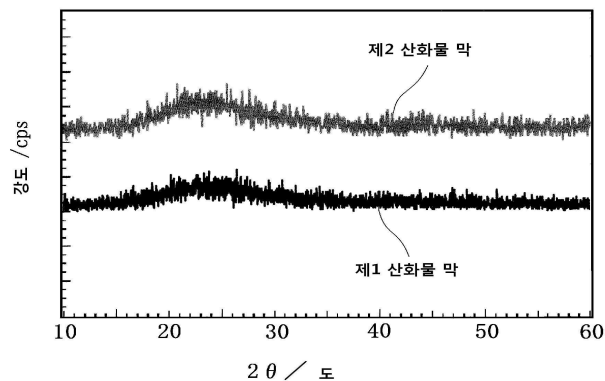
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 산화물 막 및 그 제조 방법, 및 타겟 및 산화물 소결체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 하나의 산화물 막은, 니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류의 전이 원소와 동(Cu)을 포함한 산화물의 막(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)이다. 또, 이 산화물 막은, 도 5의 제1 산화물 막 및 제2 산화물 막의 XRD(X선회절) 분석 결과를 나타낸 차트에 나타난 바와 같이, XRD 분석에서는 명확한 회절 피크를 나타내지 않는 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상인 것과 동시에, p형의 도전성이 있다. 이 산화물 막에 따르면, 종래와 비교하여 p형의 높은 도전성이 얻어진다. 또, 이 산화물 막은 상술한 바와 같이, 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이기 때문에, 대형 기관상으로의 막의 형성이 쉬워지므로, 공업적인 생산에도 적합하다.

대표도 - 도5



특허청구의 범위

청구항 1

니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류의 전이 원소와 동(Cu)을 포함한 산화물의 막(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)에 있어서, 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상인 것과 동시에, p형의 도전성을 갖는 산화물 막.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 동(Cu)에 대한 상기 전이 원소의 원자수비가, 상기 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 상기 전이 원소의 원자수가 0.5 이상 3 미만인 것을 특징으로 하는 산화물 막.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 산화물 막이, 미세결정의 집합체 또는 미세결정을 포함한 비결정질상이며, 1 S/cm 이상의 도전율을 갖는 것을 특징으로 하는 산화물 막.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서,

400nm 이상 800nm 이하의 파장의 광선의 투과율이, 40% 이상인 것을 특징으로 하는 산화물 막.

청구항 5

청구항 1 또는 2에 있어서,

표면의 제곱 평균 평방근 조도(RMS)가 1nm 이상 50nm 이하인 것을 특징으로 하는 산화물 막.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 동(Cu)의 가수(valence)가 1인 것을 특징으로 하는 산화물 막.

청구항 7

니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류의 전이 원소와, 동(Cu)으로 이루어지는 산화물(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)의 타겟의 구성 원자를 비산시킴으로써, 기판상에 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이며 p형의 도전성을 갖는 제1 산화물 막(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)을 형성하는 공정을 포함한 산화물 막의 제조 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 동(Cu)에 대한 상기 전이 원소의 원자수비가, 상기 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 상기 전이 원소의 원자수가 0.5 이상 3 미만인 것을 특징으로 하는 산화물 막의 제조 방법.

청구항 9

청구항 7 또는 8에 있어서,

상기 제1 산화물 막을, 산소 농도가 1% 미만의 환경하에서 200℃ 이상 500℃ 이하로 가열함으로써 제2 산화물 막을 형성하는 공정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 산화물 막의 제조 방법.

청구항 10

청구항 7 또는 8에 있어서,

상기 제1 산화물 막을, 산소 농도가 1% 미만의 환경하에서 200℃ 이상 400℃ 미만으로 가열함으로써 제2 산화물 막을 형성하는 공정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 산화물 막의 제조 방법.

청구항 11

청구항 7 또는 8에 있어서,

제1 산화물 막을 형성할 때의 상기 기판의 온도가 0℃ 이상 500℃ 이하인 것을 특징으로 하는 산화물 막의 제조 방법.

청구항 12

청구항 7 또는 8에 있어서,

상기 타겟의 구성 원자를 스퍼터링 또는 펄스 레이저의 조사에 의해 비산시킴으로써 상기 제1 산화물 막을 형성하는 것을 특징으로 하는 산화물 막의 제조 방법.

청구항 13

니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류의 전이 원소와 동(Cu)으로 이루어지는 산화물(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)이며, 상기 동(Cu)에 대한 상기 전이 원소의 원자수비가, 상기 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 상기 전이 원소의 원자수가 0.25 이상 4 이하인 타겟.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 동(Cu)에 대한 상기 전이 원소의 원자수비가, 상기 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 상기 전이 원소의 원자수가 0.66 이상 1.5 이하인 것을 특징으로 하는 타겟.

청구항 15

청구항 13 또는 14에 있어서,

상기 타겟은 소결된 것으로, 상대 밀도가 55% 이상인 것을 특징으로 하는 타겟.

청구항 16

니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류의 전이 원소의 산화물(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)과 동(Cu)의 산화물(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)을, 상기 동(Cu)에 대한 상기 전이 원소의 원자수비가, 상기 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 상기 전이 원소의 원자수가 0.25 이상 4 이하가 되는 비율로 혼합함으로써 혼합물을 얻는 혼합 공정과,

상기 혼합물을 압축 성형함으로써 성형체를 얻는 성형 공정과,

상기 성형체를 가열함으로써 소결시키는 소결 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화물 소결체의 제조 방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 동(Cu)에 대한 상기 전이 원소의 원자수비가, 상기 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 상기 전이 원소의 원자수가 0.66 이상 1.5 이하인 것을 특징으로 하는 산화물 소결체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산화물 막 및 그 제조 방법, 및 타겟 및 산화물 소결체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 투명성 또는 도전성을 구비한 다양한 산화물 막이 연구되고 있다. 특히, 투명성과 도전성을 겸비한 막은 투명 도전막으로 불리며, 평면 표시 장치(flat panel display)나 태양전지 등의 디바이스에 있어서의 중요한 요소 재료로서 널리 이용되고 있다.

[0003] 지금까지 채용되어 온 대표적인 투명 도전막의 재료는, ITO(산화 인듐주석)와 ZnO(산화 아연)이다. ITO(산화 인듐주석)는, 특히 투명성이나 도전성이 높은 것으로 알려져 있으며, 재료로서도 안정적이기 때문에, 각종 디바이스에서 오랜 기간 이용되어 왔다. 그러나 이 도전성은 n형 밖에 나타나지 않기 때문에, 적용 범위가 한정된다. 한편, 요즈음, 고성능화를 향한 연구 개발의 대상으로서 주목받고 있는 ZnO(산화 아연)에 대해서는, 순산화 아연뿐만 아니라, 알루미늄(Al)과 크롬(Cr)을 첨가한 산화 아연 등이 개발되고 있다(특허 문헌 1을 참조). 그러나 원래 산화 아연은 수분이나 열에 대한 안정성이 ITO에 비해 낮기 때문에, 그 취급은 어렵다.

[0004] 그런데, n형의 도전성을 나타내는 투명 도전막에 대해서는, 상술한 ITO를 비롯한 Al을 도프한 ZnO나 불소를 도프한 SnO_2 등, 수많은 종류가 존재한다. 그러나 p형의 도전성을 나타내는 투명 도전막의 고성능화를 향한 연구 개발은 여전히 도달하지 못하고 있다. 예를 들면, 동(Cu)과 알루미늄(Al)의 복합 산화물인 CuAlO_2 의 막, 또는 동(Cu)과 스트론튬(Sr)의 복합 산화물인 SrCu_2O_2 의 막이 p형의 도전성을 나타내는 것이 개시되고 있다(비특허 문헌 1을 참조). 그러나 이들 도전율은 매우 낮다. 또, 이하에 나타내는 특허 문헌 2나 특허 문헌 3에서는, 몇 개의 원소가 첨가된 산화물이 투명 도전막으로서의 성질이 있다는 것이 개시되고 있지만, 어느 문헌에도, 개시된 모든 원소에 대한 도전성이나 가시광선 투과율에 관한 구체적인 개시가 없기 때문에, 투명 도전막의 기술 자료로서 채용하는 것이 곤란하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) (특허 문헌 1) JP 2002-75061 A
(특허문헌 0002) (특허 문헌 2) JP 2007-142028 A
(특허문헌 0003) (특허 문헌 3) JP 2008-507842 A

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Jaroslaw Domaradzki 외 3명, 「Transparent oxide semiconductors based on TiO_2 doped with V, Co and Pd elements」, Journal of Non-Crystalline Solids, 2006년, 제352권, p2324-2327

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기에서 설명한 바와 같이, p형의 도전성을 나타내는 도전막, 특히, 투명 도전막으로서의 산화물 막의 고성능화는, n형의 그것과 비교해서 크게 뒤떨어지고 있는 것이 현재 상황이다. 즉, 현재 개발되고 있는 p형의 투명 도전막은, 주로 투명성 또는 도전성이 낮다는 문제가 있다.

[0008] 한편, 결정성의 산화물 막에 대해서는, 그 물성을 결정하는 결정의 배향 제어의 문제가 생길 수 있다. 그 의미로, 특정의 결정 방위를 갖지 않으면 그 성능을 충분히 발휘하지 않는 듯한 결정성의 산화물 막의 채용은, 공업화를 염두에 두었을 때에 양산화나 기관의 대형화에 있어서의 기술적인 장벽이 될 가능성이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 상술한 기술 과제의 적어도 1개를 해결함으로써, p형의 도전막, 특히 p형의 투명 도전막으로서의 산

화물 막의 고성능화에 크게 공헌하는 것이다. 발명자들은, 도전막의 적용 범위를 넓히기 위해서는 p형의 도전성을 갖는 산화물 막의 고성능화가 불가피하다고 생각하고, 이 도전성 또는 투명성을 높일 수 있도록, 예전부터 연구되고 있는 대상의 원소뿐만 아니라, 지금까지 본격적인 연구 대상이 되지 않았던 새로운 원소의 채용을 시도하였다. 수많은 시행 착오 결과, 발명자들은, 이른바 박막화를 실시함으로써 덩어리진 상태의 물성과는 전혀 다른 물성을 나타내는 재료가 존재하며, 그 막의 특성이 상술한 몇 개의 문제의 해결에 기여할 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 발명자들이 연구를 거듭한 결과, 이 재료는, 바람직한 특성을 얻기 위한 제조 조건이 비교적 완만하고, 제조상의 자유도가 매우 높아질 가능성이 있다는 것도 함께 발견하였다. 본 발명은, 이러한 발견과 경위에 의해서 창출되었다.

[0010] 본 발명에 따른 하나의 산화물 막은, 니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종류의 전이 원소와, 동(Cu)을 포함한 산화물의 막(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)에 있어서, 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상인 것과 동시에, p형의 도전성을 갖는다.

[0011] 이 산화물 막에 따르면, 종래와 비교하여 p형의 높은 도전성이 얻어진다. 또, 이 산화물은, 통상, 덩어리진 상태에 대해서는 결정성을 나타내지만, 막 형태가 되면 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이 되고, 이 p형으로서의 도전성이 비약적으로 향상한다. 또, 이 산화물 막은 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이기 때문에, 대형 기관상으로의 막 형성이 쉬워져, 공업적인 생산에도 적합하다.

[0012] 또, 본 발명에 따른 또 하나의 산화물 막은, 동(Cu)과 전이 원소(니오븀(Nb) 또는 탄탈륨(Ta))으로 이루어지는 산화물의 막(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)에 있어서, 전술한 동(Cu)에 대한 전술한 전이 원소의 원자수비가, 이 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 그 전이 원소의 원자수가 0.5 이상 3 미만이며, 또한, 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상인 것과 동시에, p형의 도전성을 갖는다.

[0013] 이 산화물 막에 따르면, 종래와 비교하여 p형의 높은 도전성이 얻어진다. 또, 이 산화물은, 통상, 덩어리진 상태에서는 결정성을 나타내지만, 막 형태가 되면 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이 되며, 그 p형으로서의 도전성이 비약적으로 향상한다. 또, 상술한 특정 원소를 채용하고, 상술한 특정 범위의 원자수비를 만족함으로써, 산화물 막의 투명성이 크게 향상된다. 또한, 이 산화물 막은 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이기 때문에, 대형 기관상으로의 막의 형성이 쉬워져, 공업적인 생산에도 적합하다.

[0014] 또, 본 발명에 따른 하나의 산화물 막의 제조 방법은, 니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류의 전이 원소와 동(Cu)으로 이루어지는 산화물(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)의 타겟의 구성 원자를 비산시킴으로써, 기관상에 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상에서 p형의 도전성을 갖는 제1 산화물 막(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)을 형성하는 공정을 포함한다.

[0015] 이 산화물 막의 제조 방법에 따르면, 종래와 비교하여 p형의 높은 도전성을 구비한 산화물 막이 얻어진다. 또, 이 산화물은, 통상, 덩어리진 상태에서는 결정성을 나타내지만, 막 형태가 되면 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이 되고, 이 p형으로서의 도전성이 비약적으로 향상한다. 또한, 이 산화물 막의 제조 방법에 따르면, 그 산화물 막이 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이기 때문에, 대형 기관상에 용이하게 형성될 수 있어, 공업적인 생산에도 적합한 산화물 막이 얻어진다.

[0016] 또, 본 발명에 따른 또 하나의 산화물 막의 제조 방법은, 동(Cu)과 전이 원소(니오븀(Nb) 또는 탄탈륨(Ta))으로 이루어지는 산화물(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)의 타겟의 구성 원자를 비산시킴으로써, 전술한 동(Cu)에 대한 전술한 전이 원소의 원자수비가, 그 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 그 전이 원소의 원자수가 0.5 이상 3 미만이 되고, 또한 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상에서 p형의 도전성을 갖는 제1 산화물 막(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)을 기관상에 형성하는 공정을 포함한다.

[0017] 이 산화물 막의 제조 방법에 따르면, 종래와 비교하여 p형의 높은 도전성을 구비한 산화물 막이 얻어진다. 또, 이 산화물은, 통상, 덩어리진 상태에서는 결정성을 나타내지만, 막 형태가 되면 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이 되고, 그 p형으로서의 도전성이 비약적으로 향상한다. 또한, 상술한 특정 원소를 채용하고, 상술한 특정 범위의 원자수비를 만족함으로써, 산화물 막의 투명성이 크게 향상한다. 또한, 이 산화물 막의 제조 방법에 따르면, 그 산화물 막이 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이기 때문에, 대형 기관상에 용이하게 형성될 수 있어, 공업적인 생산에도 적합한 산화물 막이 얻어진다.

- [0018] 또, 본 발명에 따른 하나의 타겟은, 니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류의 전이 원소와 동(Cu)으로 이루어지는 산화물(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)이며, 전술한 동(Cu)에 대한 전술의 전이 원소의 원자수비가, 그 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 그 전이 원소의 원자수가 0.25 이상 4 이하이다.
- [0019] 이 타겟에 따르면, 예를 들면, 스퍼터링 또는 펄스 레이저의 조사에 의해 이 타겟의 구성 재료를 비산시킴으로써, 종래와 비교하여 p형의 높은 도전성을 구비한 산화물 막을 형성할 수 있다.
- [0020] 또, 본 발명에 따른 하나의 산화물 소결체의 제조 방법은, 니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류의 전이 원소의 산화물(불가피한 불순물을 포함할 수 있다)과 동(Cu)의 산화물(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)을, 전술의 동(Cu)에 대한 전술의 전이 원소의 원자수비가, 그 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 그 전이 원소의 원자수가 0.25 이상 4 이하가 되는 비율로 혼합함으로써 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 이 혼합물을 압축 성형함으로써 성형체를 얻는 성형 공정과, 그 성형체를 가열함으로써 소결시키는 소결 공정을 포함한다.
- [0021] 이 산화물 소결체의 제조 방법에 따르면, 이 제조 방법에 따라 형성된 산화물 소결체를, 예를 들면, 스퍼터링 또는 펄스 레이저의 조사의 대상이 되는 타겟으로서 활용함으로써, 종래와 비교하여 p형의 높은 도전성을 구비한 산화물 막이 형성될 수 있다. 또, 소결체라면 시장에 있어서의 취급이 쉬워지기 때문에, 유통성 및 산업 적용성이 풍부한 제조물이 얻어진다.
- [0022] 또한, 본 출원에 있어서는, 「기판」은, 대표적으로는 유리 기판, 반도체 기판, 금속 기판 및 플라스틱 기판을 의미하지만, 이것으로 한정되지 않는다. 또, 본 출원에 있어서의 「기판」에는, 평판 모양으로 한정하지 않고, 곡면상의 구조체도 포함될 수 있다. 또한, 본원에서, 「기판의 온도」는, 특별한 언급이 없는 한, 그 기판을 지지, 유지, 또는 수용하는 받침대나 기구를 가열하는 히터의 설정 온도를 의미한다. 또, 본 출원에서, 「산화물」 및 「산화물 막」에는, 제조상, 혼입을 피할 수 없는 불순물이 포함될 수 있다. 또한, 이 불순물의 대표적인 것은, 예를 들면, 타겟을 제조할 때에 혼입할 수 있는 불순물이나, 각종의 기판이 포함되는 불순물, 또는 각종의 디바이스의 제조 공정에 대해 이용되는 물속에 포함되는 불순물이다. 따라서, 본원 출원시의 최신의 분석 기기에 의해서 반드시 검출할 수 있다고는 말할 수 없으나, 예를 들면, 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 철(Fe), 나트륨(Na), 칼슘(Ca) 및 마그네슘(Mg)을 대표적인 불순물로서 생각할 수 있다. 또, 본 출원에서, 「니오븀(Nb) 및 탄탈륨(Ta)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류의 전이 원소와 동(Cu)을 포함한 산화물의 막」에는, 니오븀(Nb) 또는 탄탈륨(Ta)과 동(Cu)과의 복합 산화물(예를 들면, $Cu_xNb_yO_z$ 나 $Cu_xTa_yO_z$, 단, X, Y, Z는, 각각의 원자의 존재 비율을 나타낸다. 이하, 동일함) 막뿐만 아니라, 산화동(Cu_xO_y)과 산화 니오븀(Nb_xO_y) 또는 산화 탄탈륨(Ta_xO_y)과의 혼합물의 막도 포함된다. 동일하게 본 출원에서, 「동(Cu)과 니오븀(Nb)으로 이루어지는 산화물의 막」에는, 니오븀(Nb)과 동(Cu)과의 복합 산화물($Cu_xNb_yO_z$)의 막뿐만 아니라, 산화동(Cu_xO_y)과 산화 니오븀(Nb_xO_y)과의 혼합물의 막도 포함된다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 하나의 산화물 막에 따르면, 종래와 비교해서 p형의 높은 도전성이 얻어진다. 또한, 이 산화물 막은 어느 특정의 결정 구조를 구비할 필요가 없기 때문에, 대형 기판상으로는 막 형성이 쉬워져, 상업적인 생산에도 적합하다.
- [0024] 또, 본 발명에 따른 하나의 산화물 막의 제조 방법에 따르면, 종래와 비교하여 p형의 높은 도전성을 구비한 산화물 막이 얻어진다. 또, 이 산화물은, 통상, 덩어리진 상태에서는 결정성을 나타내지만, 막 형태가 되면 미세 결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이 되고, 이 p형으로서의 도전성이 비약적으로 향상한다. 또한, 이 산화물 막의 제조 방법에 따르면, 그 산화물 막이 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이기 때문에, 대형 기판상에 용이하게 형성될 수 있어, 상업적인 생산에도 적합한 산화물 막이 얻어진다.
- [0025] 또, 본 발명에 따른 하나의 타겟에 따르면, 예를 들면, 스퍼터링 또는 펄스 레이저의 조사에 의해 이 타겟의 구성 재료를 비산시킴으로써, 종래와 비교하여 p형의 높은 도전성을 구비한 산화물 막을 형성할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 하나의 산화물 소결체의 제조 방법에 따르면, 이 제조 방법에 따라 형성된 산화물 소결체를, 예를 들면, 스퍼터링 또는 펄스 레이저의 조사의 대상이 되는 타겟으로서 활용함으로써, 종래와 비교하여 p

형의 높은 도전성을 구비한 산화물 막이 형성될 수 있다. 또, 소결체라면 시장에 있어서의 취급이 쉬워지기 때문에, 유통성 및 산업 적용성이 풍부한 제조물이 얻어진다.

도면의 간단한 설명

[0027]

도 1은 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막의 제조 장치의 설명도이다.

도 2a는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제2 산화물 막의 형성 과정의 하나를 나타낸 설명도이다.

도 2b는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제2 산화물 막의 형성 과정의 하나를 나타낸 설명도이다.

도 3은 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막의 표면의 원자간력 현미경(AFM)에 의한 관찰 결과를 나타낸 사진이다.

도 4는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제2 산화물 막의 표면의 원자간력 현미경(AFM)에 의한 관찰 결과를 나타낸 사진이다.

도 5는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막 및 제2 산화물 막의 XRD(X선 회절) 분석 결과를 나타낸 차트이다.

도 6은 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막 및 제2 산화물 막의 주로 가시광선 영역의 파장의 광선의 투과율의 분석 결과를 나타낸 차트이다.

도 7a는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제2 산화물 막의 TEM(투과 전자현미경) 상을 나타낸 사진이다.

도 7b는 도 7a의 일부(X부)를 확대한 사진이다.

도 7c는 도 7b의 일부(Y부)를 확대한 사진이다.

도 8a는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막의 TEM(투과 전자현미경) 상을 나타낸 사진이다.

도 8b는 도 8a의 일부(1-1)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 8c는 도 8a의 일부(1-2)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 8d는 도 8a의 일부(2)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 8e는 도 8a의 일부(3-1)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 8f는 도 8a의 일부(3-2)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 9a는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 다른 제2 산화물 막의 TEM(투과 전자현미경) 상을 나타낸 사진이다.

도 9b는 도 9a의 일부(1)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 9c는 도 9a의 일부(2)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 9d는 도 9a의 일부(3)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 9e는 도 9a의 일부(4)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 9f는 도 9a의 일부(5)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 9g는 도 9a의 일부(6)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 10a는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 다른 제2 산화물 막의 TEM(투과 전자현미경) 상을 나타낸 사진이다.

도 10b는 도 10a의 일부(1-1)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 10c는 도 10a의 일부(1-2)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 10d는 도 10a의 일부(2)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 10e는 도 10a의 일부(3-1)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 10f는 도 10a의 일부(3-2)의 전자선 회절 분석에 의한 결과이다.

도 11a는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제2 산화물 막의 온도 변화에 대한 저항률의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 11b는 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 제2 산화물 막의 온도 변화에 대한 캐리어 농도의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 제1 실시 형태의 변형 예(1)에 있어서의 제1 산화물 막 및 제2 산화물 막의 주로 가시광선 영역의 파장의 광선의 투과율의 분석 결과를 나타낸 차트이다.

도 13은 본 발명의 제2 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막 및 제2 산화물 막의 XRD(X선회절) 분석 결과를 나타낸 차트이다.

도 14는 본 발명의 제2 실시 형태의 변형 예(1)에 있어서의 제2 산화물 막에 대한, 주로 가시광선 영역의 파장의 광선의 투과율의 분석 결과를 나타낸 차트이다.

도 15는 본 발명의 제3 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막 및 제2 산화물 막의 XRD(X선회절) 분석 결과를 나타낸 차트이다.

도 16은 본 발명의 제3 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막 및 제2 산화물 막의 XRD(X선회절) 분석 결과를 나타낸 차트이다.

도 17은 본 발명의 다른 실시 형태의 제1 산화물 막의 주로 가시광선 영역의 파장의 광선의 투과율의 분석 결과를 나타낸 차트이다.

도 18은 본 발명의 다른 실시 형태의 제1 산화물 막의 XRD(X선회절) 분석 결과를 나타낸 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 실시 형태를, 첨부하는 도면에 근거하여 상세하게 설명한다. 또한, 이 설명에는 모든 도면에 걸쳐서, 특별히 언급이 없는 한, 공통되는 부분에는 공통되는 참조 부호가 첨부되고 있다. 또, 도면 중, 각 실시 형태의 요소의 각각은, 반드시 서로의 축척비를 유지하여 나타내지는 않았다. 또, 각 도면을 보기 쉽게 하기 위하여, 일부의 부호가 생략될 수 있다.

[0029] <제1 실시 형태>

[0030] 본 실시 형태에서는, 동(Cu) 및 니오븀(Nb)으로 이루어지는 산화물 막 및 그 제조 방법에 대해 설명한다. 도 1은, 본 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막의 제조 장치의 설명도이다. 도 2a 및 도 2b는, 본 실시 형태에 있어서의 제2 산화물 막의 형성 과정의 하나를 나타낸 설명도이다.

[0031] 본 실시 형태에서는, 최종 목적물이 되는 산화물 막의 제조에 앞서, 그 산화물 막을 형성하기 위한 원료가 되는 산화물 소결체를 제조하였다. 우선, 1가의 동(Cu)의 산화물인 산화동(Cu_2O)과, 5가의 니오븀(Nb)의 산화물인 Nb_2O_5 가 물리적으로 혼합되었다. 본 실시 형태에서는, 공지의 라이카이키(가부시킴이샤 이시카와 코조 제조, 형식 AGA, 이하 동일함)를 이용하여 혼합되었다. 또, 상술한 2종류의 산화물은, 화학양론비에 대해 Cu가 1에 대해서, Nb가 거의 1이 되도록 혼합되었다. 또한, 본 실시 형태의 산화동(Cu_2O)에 대해서는, 가부시킴이샤 코준도 케미컬 레버러토리 제조의 공칭 순도가 99.9%의 것이 채용되었다. 또, 본 실시 형태의 Nb_2O_5 에 대해서는, 가부시킴이샤 코준도 케미컬 레버러토리 제조의 공칭 순도가 99.9%의 것이 채용되었다.

[0032] 이어서, 본 실시 형태에서는, 상술한 산화물의 혼합물의 분말을 시판의 정제 성형기(에누피에이시스템 가부시킴이샤 제조, 형식 TB-5 H)를 이용하여 압축 성형함으로써, 상술한 산화물의 성형물이 얻어진다. 이때에 가해진 압력은 35MPa이었다. 또한, 알루미늄판위에 놓인 상술한 분말상의 혼합물 위에 이 성형체를 둔 상태에서 950℃로 가열한 시판의 머플 가마(muffle furnace)(가부시킴이샤 모트야마 제조, 형식 MS-2520)를 이용하여 4시간의 소성 공정을 실시하였다.

[0033] 상술한 소성 공정을 거쳐 얻어진 산화물 소결체의 상대 밀도는 약 90%이었다. 이 산화물 소결체의 결정 구조에 대해서는, X선회절(XRD) 분석 장치(가부시킴이샤 리가크제, 제품명 「자동 X선회절 장치 RINT(등록상표) 2400」)를 이용한 측정 및 분석을 하였다. 그 결과, 상술한 산화물 소결체가 CuNbO_3 의 결정 구조를 갖는다는 것을

알았다. 그런데 이 XRD 측정에서는, $\theta / 2\theta$ 법이 채용되었다. 또, X선 조사시의 전압은 40kV이며, 관전류는 100 mA이었다. 또, X선 발생부의 타겟은 동이었다. 또한, 이하의 모든 XRD 분석도, 전술한 XRD 분석 장치를 이용하여 실시하였다.

[0034] 그 후, 도 1에 나타낸 바와 같이, 펄스 레이저 증착 장치(20)를 이용하여 산화물 막이 기판(10)상에 제조된다. 또한, 펄스 레이저 장착 장치(20)의 레이저원은, 람다 피직(Lambda Physik)사 제조의 형식 Compex 201이며, 그 챔버는, 네오세라사 제조의 펄스 레이저 증착 장치였다. 또, 본 실시 형태에서는, 기판(10)은 붕규산유리 기판이다. 또, 상술한 산화물 소결체가 타겟(30)으로서 채용되었다. 대기 개방된 챔버(21) 내의 스테이지(또는, 기판 홀더. 이하, 통일적으로 스테이지라고 함; 27)상에, 액체 형태의 인듐을 통해 기판(10)을 붙여 놓은 후, 공지의 진공 펌프(29)를 이용하여 배기구(28)에서 챔버(21) 내의 공기가 배기되었다. 챔버(21) 내의 압력이 10^{-4} Pa의 오더가 될 때까지 배기된 후, 스테이지(27) 내부의 도시하지 않는 히터의 온도가 500℃로 설정되었다.

[0035] 잠시 후, 산소 가스 통(Bombe; 25a) 및 질소 가스 통(25b)으로부터 도입구(26)를 통해 산소(O_2) 및 질소(N_2)가 챔버(21) 내에 공급되었다. 또한, 본 실시 형태에 있어서의 산화물 막의 증착 공정에서는, 챔버(21) 내의 산소의 평형 압력이 0.027Pa가 되도록 진공 펌프(29)에 의한 배기가 조정되었다. 또한, 본 실시 형태에서는, 산소 가스만이 도입되었지만, 이것으로 한정되지 않는다. 예를 들면, 질소(N_2) 가스를 대신하여, 헬륨(He) 가스, 또는 아르곤(Ar) 가스 등의 불활성 가스가 산소 가스와 함께 도입되어도 된다. 또, 산소 가스가 단체로 도입되어도 된다. 또, 본 실시 형태의 챔버(21) 내의 산소의 평형 압력 0.027Pa이었지만, 그 이외의 압력(예를 들면, 0.005Pa 이상 100Pa 이하)로 설정되어도, 본 실시 형태의 산화물 막과 같은 산화물 막이 형성될 수 있다.

[0036] 그 후, 펄스상의 불화 크립톤(KrF) 엑시머 레이저(파장 248nm; 22)가, 렌즈(23)에 의해서 집광된 후, 홀더(24)에 유지된 타겟(30)을 향해서 조사된다. 상술한 산화물 소결체로 이루어지는 타겟(30)의 구성 원자를 전술한 엑시머 레이저 조사에 의해서 비산시킴으로써, 도 2a에 나타내는 바와 같이, 기판(10)상에 제1 산화물 막(11)이 형성된다. 여기서, 본 실시 형태의 제1 산화물 막(11)의 조성비는, 타겟(30)인 산화물 소결체의 그것과 거의 일치한다. 따라서, 그 조성비는, Cu가 1에 대해서, Nb가 거의 1이다. 또한, 본 실시 형태의 엑시머 레이저의 발진 주파수는, 10Hz이며, 단위 펄스의 단위면적 당의 에너지는, 1 펄스당 200mJ이며, 또, 조사 회수는 10만회였다.

[0037] 또한, 산화물 막(11)의 형성 후, 기판(10)이 대기 개방된 챔버(21)로부터 꺼내졌다. 기판(10)의 이면에 부착한 인듐을 염산으로 제거한 후, 질소(N_2) 가스가 공급되는 것으로 산소 농도가 1% 미만의 분위기가 되고 있는 챔버 내에서, 기판(10)상의 제1 산화물 막(11)이, 300℃의 조건하에서 2시간 가열 처리(어닐 처리)되었다. 그 결과, 도 2b에 나타낸 바와 같이, 기판(10)상에 제2 산화물 막(12)이 얻어졌다.

[0038] 여기서, 발명자들은 본 실시 형태에서 얻어진 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 표면을 원자간력 현미경(AFM)(에스아이아이?나노테크놀로지 가부시킴이샤 제조, 형식 SPI-3700/SPA-300)를 이용하여 관찰하였다. 그 결과, 제1 산화물 막(11)에 대해서는, 특히 기복이나 알갱이 모양이라고 생각되는 모양은 볼 수 없었다. 한편, 제2 산화물 막(12)에 대해서는, 알갱이 모양이라고 생각되는 모양이 몇 개 관찰되었다. 또, 레이저 현미경(가부시킴이샤 키엔스 제조, 제품명 「컬러 3 D레이저 현미경 VK-850」)을 이용하여 제2 산화물 막(12)의 막 두께를 측정한 결과, 그 막 두께는, 약 150nm이었다. 또한, 이하의 어느 표면 관찰은, 전술한 원자간력 현미경을 이용하여 실시하였다. 또, 이하의 어느 막 두께의 측정도, 전술한 레이저 현미경과 키엔스 사제 주사형 전자 현미경(VE-9800)을 이용하여 실시하였다.

[0039] 또, 발명자들은, 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 결정 상태를 XRD(X선회절)에 의해 분석하였다. 그 결과, 도 5에 나타낸 바와 같이, 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)은, 모두 2θ 가 20° 내지 30° 에서, 비결정질에 유래한다고 생각되는 광범위한 할로 피크 이외의 피크는 명확하게 관찰되지 않았다. 따라서, 상술한 XRD 분석의 결과를 따르면, 본 실시 형태의 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)은, 모두 XRD 분석에서는 명확한 회절 피크를 나타내지 않는 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이라고 생각된다. 여기서, 발명자들은, 본 실시 형태에 더하여, 제1 산화물 막(11)이, 200℃, 400℃ 및 500℃의 조건하에서 2시간 가열 처리되었을 경우의 제2 산화물 막의 XRD 분석도 실시하였다. 그 결과, 200℃, 400℃, 및 500℃ 중 어느 하나에 대해서도, 본 실시 형태의 결과와 동일하게, XRD 분석에서는 명확한 회절 피크를 나타내지 않는 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이라고 생각된다.

[0040] 또, 발명자들은 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 표면 조도를 원자간력 현미경에 의해 분석하였다. 그 결과, 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막(11)의 표면의 제곱 평균 평방근 조도(RMS)(이하, 간단히 「표면 조도」이라고도 함)는 약 24nm이며, 제2 산화물 막(12)의 표면 조도는, 도

4에 나타난 바와 같이, 약 35nm인 것을 알았다. 여기서, 발명자들은, 본 실시 형태에 더하여, 제1 산화물 막(11)이, 200℃ 및 500℃의 조건하에서 2시간 가열 처리되었을 경우의 제2 산화물 막의 표면 조도도 분석하였다. 그 결과, 200℃의 조건에서는, 본 실시 형태의 결과와 동일하게 매우 평탄성이 높은 막이 형성되었지만, 500℃의 조건에서는, 이들 표면 조도는, 본 실시 형태의 그것과 비교하여 상당히 커졌다(예를 들면, RMS가 약 50nm를 넘는다).

[0041] 또, 발명자들은 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 전기 특성 및 도전율을, 홀 효과 측정 장치(ECOPIA사 제조, 제품명 「Hall Effect Measurement System HMS-3000 Ver.3.5」)을 이용하여 분석하였다. 그 결과, 본 실시 형태의 제1 산화물 막(11)은 p형의 도전성을 가짐과 동시에, 그 도전율은, 약 0.011S/cm이었다. 한편, 본 실시 형태의 제2 산화물 막(12)에 대해서는, p형의 도전성을 가짐과 동시에, 그 도전율은, 약 21.2S/cm이었다. 따라서, 제2 산화물 막(12)의 도전율은, 상술한 가열 처리에 의해, 제1 산화물 막(11)이 그에 대한 약 2000배까지 향상할 수 있다는 것을 알았다. 이 제2 산화물 막(12)의 도전율은, 발명자들이 파악하고 있는 한, p형의 도전율로서는 다른 예에서 볼 수 없을 정도의 매우 높은 수치이다. 또한, 이 제2 산화물 막(12)의 밴드 갭은 약 2.6eV인 것을 알았다. 따라서, 본 실시 형태의 제2 산화물 막(12)는, 비교적 넓은 제한이 없는 대폭을 갖고 있다는 것이 분명해졌다. 또한, 발명자들은, 본 실시 형태에 더하여, 제1 산화물 막(11)이, 200℃의 조건하에서 2시간 가열 처리되었을 경우의 제2 산화물 막의 전기 특성 및 도전율의 분석도 실시하였다. 그 결과, 이 제2 산화물 막은 p형의 도전성을 가짐과 동시에, 그 도전율은 약 0.68S/cm이었다. 이값에서도, 종래와 비교하여 상당히 높은 도전율이라고 말할 수 있다.

[0042] 따라서, 전기 특성 및 도전율의 분석에 의해, 200℃ 이상 400℃ 미만의 범위에서 제1 산화물 막(11)을 가열 처리하는 것이, p형으로서의 전도성의 비약적인 향상에 공헌하는 것이 분명해졌다. 특히, 200℃ 이상 300℃ 이하의 범위에서 제1 산화물 막(11)을 가열 처리하는 것이, 전술한 관점에서 바람직하다. 또한, 적어도 이 발견은, 니오븀(Nb)과 동(Cu)을 포함한 산화물의 막(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)에 있어서, 동(Cu)에 대한 니오븀(Nb)의 원자수비가, 그 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 그 니오븀(Nb)의 원자수가 0.5 이상 4 이하인 산화물 막에서도, 적어도 p형의 도전성을 갖는다는 점에서 들어맞는다. 또, 이하의 모든 전기 특성의 및 도전율의 측정도, 상술한 홀 효과 측정 장치를 사용하여 실시하였다.

[0043] 또, 발명자들은, 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 가시광선 투과율(이하, 단지 「가시광선 투과율」 또는 「투과율」이라고 함)을, 멀티 채널 분광기(하마마츠 허트닉스 가부시키키가이샤 제조, 제품명 「멀티 채널 분광기 PMA-12」)를 사용하여 분석하였다. 또한, 광검출 소자는, 감도 파장 범위가 300nm~1100nm의 CCD 리니어 이미지 센서 「C1027?02」가 이용되었다.

[0044] 도 6은, 본 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 주로 가시광선 영역의 파장의 광선의 투과율의 분석 결과를 나타낸 차트이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 제1 산화물 막(11)의 400nm 이상 800nm 이하의 파장의 광선의 투과율은, 40% 이하이지만, 제2 산화물 막(12)에 대해서는, 그 범위의 투과율은 비약적으로 향상하고, 특히, 약 470nm 이상 1000nm 이하의 파장의 광선의 투과율은 60% 이상인 것을 알았다. 특히, 500nm 이상 800nm 이하의 범위에서는, 그 투과율은 70% 이상이였다.

[0045] 여기서, 발명자들은 본 실시 형태에 더하여, 제1 산화물 막(11)이, 200℃, 400℃ 및 500℃의 조건하에서 2시간 가열 처리되었을 경우의 제2 산화물 막의 가시광선 투과율의 분석도 실시하였다. 그 결과, 200℃, 400℃ 및 500℃의 어느 경우도, 본 실시 형태와 같은 높은 가시광선 투과율이 얻어진다는 것이 분명해졌다. 특히, 500℃의 조건의 제2 산화물 막에서는, 약 470nm 이상 1000nm 이하의 범위에서, 광의 투과율이 75% 이상인 것을 알았다. 따라서, 제1 산화물 막(11)을 적어도, 200℃ 이상 500℃ 이하로 가열 처리하는 것이, 가시광선 투과율의 비약적인 향상에 공헌하는 것이 분명해졌다. 이러한 발견은, 기본적으로, 본 실시 형태 이외의 각 실시 형태에서도 들어맞는다. 또, 니오븀(Nb)과 동(Cu)을 포함한 산화물의 막(불가피한 불순물을 포함할 수 있음)이며, 동(Cu)에 대한 니오븀(Nb)의 원자수비가, 그 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 그 니오븀(Nb)의 원자수가 0.5 이상 3 미만인 산화물 막을 제조하는 것에 의해서, 높은 가시광선 투과율을 달성될 수 있다. 이 범위에 관해서는, 기본적으로, 니오븀(Nb)을 탄탈륨(Ta)을 대신한 경우에서도 들어맞는다. 또한, 이하의 어느 가시광선 투과율의 분석도, 전술한 멀티 채널 분광기를 이용하여 실시하였다.

[0046] 따라서, 지금까지의 분석 결과에 따르면, 고도로 평탄성을 유지한 상태로 높은 투과율을 가지며, p형의 도전성을 나타내는 것과 동시에 그 도전율이 높은 산화물 막을 얻기 위해서는, 제1 산화물 막(11)을 200℃ 이상 400℃ 미만으로 가열 처리하는 것이 바람직하다. 또한, 특히, 200℃ 이상 300℃ 이하의 범위에서 제1 산화물 막(11)을 가열 처리하는 것이 더욱 바람직하다.

- [0047] 또, 발명자들은, 상술한 제2 산화물 막(12)의 전계 방사형 투과 전자현미경(TEM)(일본 전자 가부시키키가이샤 사 제, 형식 JEM-2010 F)에 의한 분석을 실시하였다. 도 7a는, 제2 산화물 막(12)에 관한 3개의 분석 결과 중, 가장 광범위의 영역을 관찰한 사진이다. 또, 도 7b는 도 7a의 일부(X부)를, 도 7c는 도 7b의 일부(Y부)를 각각 확대한 사진을 나타내고 있다. 그 결과, 도 7a 내지 도 7c에 나타난 바와 같이, 본 실시 형태의 제2 산화물 막(12)은, 주로, 긴 지름이 200nm 이하의 입자 형태의 미세결정의 집합체에 의해 구성되어 있다는 것이 관찰되었다. 이 결과로부터, 본 실시 형태의 제2 산화물 막(12)은, 미세결정의 집합체 또는 미세결정을 포함한 비결정질 상이라고 생각된다. 또, 이 TEM에 의한 분석으로부터도, 제2 산화물 막(12)의 막 두께가 약 150nm인 것이 확인되었다. 또한, 이 TEM에 의한 분석과 함께 실시된 에너지 분산형 형광 X선(EDX) 분석 장치(NORAN Instruments사 제조, Vantage(TM))에 따르면, 이 제2 산화물 막(12)의 동(Cu)과 니오븀(Nb)의 원자수비가, 국소적으로는 다른 수치가 되지만, 전체적으로는 거의 1:1인 것이 확인되었다.
- [0048] 또한, 상술의 TEM에 의한 분석 조건은, 다음과 같다. 우선, 분석 대상이 되는 샘플에 대해서는, 그 샘플의 최표면을 보호하기 위해서, 공지의 고진공 증착 장치를 이용하여 카본 막이 형성되고, 다시 수렴 이온 빔(FIB) 가공 장치 내에서 텅스텐 막이 형성되었다. 그리고 측정 영역이 마이크로 샘플링법으로 골라낸 후, FIB 가공에 의해 박편화되었다. 그 후, 이온밀링 장치(GATAN사 제조, 형식 PIPS Model-691)에 의해, FIB 테미지층이 제거되었다. 또, TEM에 의한 관찰 조건에 대해서는, 가속 전압은 200kV이었다. 또, 샘플은 CCD 카메라(Gatan사 제조, ULTRASCAN(TM))에 의해서 관찰되었다.
- [0049] 또, 상술한 EDX에 의한 분석 조건은, 다음과 같다. 우선, 정량 방법은, 스탠다드레스법이며, 보정 방법은, MBTS(Metallurgical biological thin section) 법이었다. 또, 백그라운드 피트 방법은, 필터-피트(Filter-Fit)법이었다. 또, 가속 전압은 200kV이며, 빔 지름은 약 1nm이었다. 또, 계수 시간은 1점당 30초이었다.
- [0050] 또한, 본 실시 형태와는 별도로, 발명자들이 상대 밀도가 낮은(예를 들면, 50%) 산화물 소결체를 이용하여 상술과 같은 방법으로 제1 산화물 막 및 제2 산화물 막을 제작한바, 이들 모두 표면 조도가 커지는 것을 알았다. 따라서, 상대 밀도가 낮은 산화물 소결체를 이용하는 것으로, 표면의 거친 막이 된다는 것을 알 수 있다.
- [0051] 제1 산화물 막(11)이 형성된 후, 다시 추가로, 제1 산화물 막(11)의 상술의 TEM에 의한 분석 및 전자선 회절 분석 장치(히타치 하이테크노로지스사 제조, 형식 HF-2000)에 의한 분석을 실시하였다. 도 8a는, 제1 산화물 막(11)의 TEM 사진이며, 도 8b 내지도 8f는, 각각 도 8a에 있어서의 특정 개소의 전자선 회절 분석 결과이다. 구체적으로는, 도 8b는, 도 8a에 있어서의 「1-1」의 개소의 결과이며, 도 8c는, 도 8a에 있어서의 「1-2」의 개소의 결과이다. 또, 도 8d는, 도 8a에 있어서의 「2」의 개소의 결과이다. 또, 도 8e는, 도 8a에 있어서의 「3-1」의 개소의 결과이며, 도 8f는, 도 8a에 있어서의 「3-2」의 개소의 결과이다. 각 분석의 결과, 흥미로운 것으로, 상술한 바와 같이, 제1 산화물 막(11)의 XRD에 의해 분석에서는, 비결정질에 유래한다고 생각되는 광범위한 할로 피크 이외의 피크는 명확하게 관찰되지 않았지만, 전자선 회절에 따르면, 도 8b 및 도 8c의 개소에 있어서는, $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 의 결정 구조가 확인되었다. 또, 도 8d 및 도 8e의 개소에 있어서는, NbO_2 의 결정 구조가 확인되었다. 또한, 도 8f의 개소에 있어서는, CuNb_2O_3 의 결정 구조가 확인되었다. 이와 같이, 이 제1 산화물 막(11)은, 적어도 니오븀(Nb)과 동(Cu)과의 복합 산화물($\text{Cu}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$)의 미세결정뿐만 아니라, 산화 니오븀(Nb_xO_y)의 미세결정도 포함한 막인 것이 확인되었다.
- [0052] 동일하게 제2 산화물 막(12)이 형성된 후, 제2 산화물 막(12)의 상술한 TEM에 의한 분석 및 전자선 회절에 의한 분석을 하였다. 도 9a는, 제1 산화물 막(11)을 300℃로 가열 처리하여 형성한 제2 산화물 막(12)의 TEM 사진이며, 도 9b 내지도 9g는 각각 도 9a에 있어서의 특정의 개소의 전자선 회절 분석 결과이다. 구체적으로는, 도 9b는, 도 9a에 있어서의 「1」의 개소의 결과이며, 도 9c는 도 9a에 있어서의 「2」의 개소의 결과이며, 도 9d는 도 9a에 있어서의 「3」의 개소의 결과이다. 또, 도 9e는, 도 9a에 있어서의 「4」의 개소의 결과이며, 도 9f는 도 9a에 있어서의 「5」의 개소의 결과이며, 도 9g는 도 9a에 있어서의 「6」의 개소의 결과이다. 각 분석의 결과, 흥미로운 것으로, 상술한 바와 같이, 제2 산화물 막(12)의 XRD에 의해 분석에서는, 비결정질에 유래한다고 생각되는 광범위한 할로 피크 이외의 피크는 명확하게 관찰되지 않았지만, 전자선 회절에 따르면, 도 9b 내지도 9d의 개소에 있어서는, Cu_2O 의 결정 구조가 확인되었다. 또, 도 9e 내지 도 9g의 개소에 있어서는, NbO_2 의 결정 구조가 확인되었다. 이와 같이, 이 제2 산화물 막(12)은, 적어도 산화 니오븀(Nb_xO_y)의 미세결정과 산화동(Cu_xO_y)의 미세결정을 포함한 막인 것이 확인되었다.
- [0053] 또, 도 10a는, 제1 산화물 막(11)을 500℃로 가열 처리하여 형성한 제2 산화물 막(12)의 TEM 사진이며, 도 10b 내지 도 10f는 각각 도 10a에 있어서의 특정의 개소의 전자선 회절 분석 결과이다. 구체적으로는, 도 10b는, 도

10a에 있어서의 「1-1」의 개소의 결과이며, 도 10c는, 도 10a에 있어서의 「1-2」의 개소의 결과이다. 또, 도 10d는, 도 10a에 있어서의 「2」의 개소의 결과이다. 또, 도 10e는, 도 10a에 있어서의 「3-1」의 개소의 결과이며, 도 10f는 도 10a에 있어서의 「3-2」의 개소의 결과이다. 각 분석의 결과, 흥미로운 것으로, 상술한 바와 같이, 제1 산화물 막(11)의 XRD에 의해 분석에서는, 비결정질에 유래한다고 생각되는 광범위한 할로 피크 이외의 피크는 명확하게 관찰되지 않았지만, 전자선 회절에 따르면, 도 10b의 개소에 있어서는, NbO_2 의 결정 구조가 확인되었다. 또, 도 10c의 개소에 있어서는, $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 의 결정 구조가 확인되었다. 또, 도 10d 내지 도 10f의 개소에 있어서는, 모두 CuNbO_3 의 결정 구조가 확인되었다. 이와 같이, 이 제2 산화물 막(12)은 적어도 니오븀(Nb)과 동(Cu)과의 복합 산화물($\text{Cu}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$)의 미세결정뿐만 아니라, 산화 니오븀(Nb_xO_y)의 미세결정도 포함한 막인 것이 확인되었다.

[0054] 또, 발명자들은 제1 산화물 막(11)을 300°C 로 가열 처리하여 형성한 제2 산화물 막(12)에 대해서, 온도 변화에 대한 전기적인 특성의 변화를 측정하였다. 또한, 이 전기적 특성의 측정은, 토요 테크니카사 제조 「ResiTest 8300」를 이용하여 실시하였다. 또, 박막의 저항률은 밴더파우법(van der pauw)에 의해 측정되었다. 또한, 캐리어 농도는, 밴더파우법에 따르는 홀 측정에 의해 측정되었다. 도 11a는 온도 변화에 대한 저항률의 변화를 나타낸 그래프이며, 도 11b는 온도 변화에 대한 캐리어 농도의 변화를 나타낸 그래프이다.

[0055] 이 측정의 결과, 저항률 및 캐리어 농도에 대해서는, 온도 변화에 대해서 거의 변동하지 않았다. 따라서, 이 제2 산화물 막(12)은, 전기적인 특성에 대해 축퇴한 반도체(degenerate semiconductor)를 닮은 거동을 나타내는 것을 알았다.

[0056] <제1 실시 형태의 변형예(1)>

[0057] 제1 실시 형태에 있어서의 펄스 레이저 증착 장치(20)의 조건 중, 스테이지(27)의 온도가 20°C 내지 25°C (소위, 실온)인 점 이외는, 제1 실시 형태와 동일한 조건에서 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)이 형성되었다. 따라서, 제1의 실시 형태와 중복하는 설명은 생략될 수 있다.

[0058] AFM에 의한 분석의 결과, 이 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막(11)의 표면 조도는 약 1nm 이며, 제2 산화물 막(12)의 표면 조도는, 1.7nm 내지 2.3nm 이하인 것이 분해되었다. 또, XRD 분석에 따르면, 이 실시 형태의 제2 산화물 막(12)도, 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이라고 생각된다. 또한, 본 실시 형태와는 별도로 조사 및 분석한 결과를 합치면, 전술과 같은 매우 높은 평탄성을 얻기 위해서는, 제1 산화물 막(11)을 제조할 때의 스테이지(27)의 온도(설정 온도)가, 특히 0°C 이상 100°C 이하인 것이 바람직하다.

[0059] 또, 이 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막(11)은, n형의 도전성을 가짐과 동시에, 이 도전율이 약 0.061S/cm 이었다. 그러나 제2 산화물 막(12)은, p형의 도전성을 가짐과 동시에, 그 도전율이 약 4.22S/cm 이었다. 또한, 이 실시 형태에 있어서의 제1 산화물 막(11)의 500nm 이상 800nm 이하의 파장의 가시광선 투과율은, 약 40% 이하였다. 한편, 이 실시 형태에 있어서의 제2 산화물 막(12)의 약 580nm 이상 1000nm 이하의 파장의 가시광선 투과율은 60% 이상이 얻어졌다.

[0060] 상술한 바와 같이, p형으로서의 도전성 및 가시광선 투과성을 높이기 위해서는, 제1 산화물 막(11)을 가열하는 것이 크게 공헌한다는 것이 분해되었다. 또한, 제1의 실시 형태에 대해 형성된 제1 산화물 막(11)을, 산소가 1% 이상 존재하는 분위기 중에서 가열된 이외는 제1의 실시 형태와 동일한 조건으로 가열 처리된 결과에 대해서도 조사할 수 있었다. 그 결과, 도 12에 나타낸 바와 같이, 제1 실시 형태의 변형 예(1)의 조건하에서의 가열 처리 후의 산화물 막의 가시광선 투과율은, 제1의 실시 형태에 있어서의 제2 산화물 막(12)의 500nm 이상 1000nm 이하의 파장의 광선의 투과율과 비교하여, 일부의 영역을 제외하고 상당히 저하되고 있다는 것을 알았다. 이 경향은, 제1의 실시 형태 및 후술하는 제2 실시 형태에서도 확인되고 있다. 따라서, 산소(O_2)가 소량 이상 존재하는 분위기하에서의 제1 산화물 막(11)의 가열 처리는, 가시광선 투과성의 관점에서 바람직하지 않다고 말할 수 있다. 이것은, 가열 처리에 있어서의 분위기 중의 산소에 의해서, 제1 산화물 막(11)중의 동의 가수(valence)가, 1에서 2로 변화한 것에 의한 막의 착색화가 원인이라고 발명자들은 추측하고 있다.

[0061] <제1 실시 형태의 비교 예>

[0062] 또, 비교 예로서 제1 실시 형태에 대해 형성된 제1 산화물 막(11)이, 500°C 의 대기 중에서 가열 처리되었다. 편의상, 이 가열 처리 후의 산화물 막을 제3 산화물 막이라고 한다. 또한, 전술한 조건 이외는, 제1의 실시 형태

의 각 프로세스와 동일하다. 따라서, 제1 실시 형태와 중복하는 설명은 생략될 수 있다.

- [0063] 발명자들에 의한 가시광선 투과율의 분석에 따르면, 이 실시 형태의 제3 산화물 막은, 2가의 동(Cu)을 포함한 박막이라고 생각되는 것을 알 수 있었다. 따라서, 대기 중에서 가열함으로써, 1가의 동(Cu)이 공기 중의 산소에 의해서 산화되었기 때문에, 2가의 동(Cu)이 된다고 생각할 수 있다. 또한, XRD 분석의 결과, 이 제3 산화물 막은, XRD 분석에서는 명확한 회절 피크를 나타내지 않는 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이라고 생각된다.
- [0064] <제2 실시 형태>
- [0065] 본 실시 형태에서는, 제1 실시 형태의 제1 산화물 막(11)을 형성하기 위한 산화물 소결체의 출발물질로서의, 1가의 동(I)의 산화물인 산화동과 5가의 니오븀(V)의 산화물이, 화학양론비에 대해 Cu가 1에 대해서, Nb가 거의 3이 되도록, 혼합되었다. 그 이외는, 제1의 실시 형태의 각 프로세스와 동일하다. 따라서, 제1 실시 형태와 중복하는 설명은 생략될 수 있다.
- [0066] 그 후, 제1 실시 형태와 동일하게, 정제 성형기에 의한 압축 성형 공정 및 소성 공정을 거쳐 산화물 소결체가 제조된다. 본 실시 형태의 산화물 소결체의 상대 밀도는 약 86%이다. 또, 그 산화물 소결체의 XRD 분석의 결과, 상술한 산화물 소결체가 CuNb_3O_8 의 결정 구조로 되어 있다는 것을 알았다.
- [0067] 그 후, 제1 실시 형태와 동일하게, 도 1에 나타난 펄스 레이저 증착 장치(20)을 이용하여 제1 산화물 막이 기관(10)상에 제조되었다. 또, 상술한 CuNb_3O_8 의 결정 구조를 갖는 산화물 소결체가 타겟(30)으로서 채용되었다.
- [0068] 또, 본 실시 형태에서는, 스테이지(27) 내부의 도시하지 않는 히터의 온도가 20℃ 내지 25℃(소위, 실온)로 설정되었다. 또한, 산소(O_2)가 챔버(21) 내에 공급된 후, 챔버(21) 내의 산소의 평형 압력이 0.027Pa가 되도록 진공 펌프(29)에 의한 배기가 조정되었다. 그 후, 제1의 실시 형태와 동일하게, 펄스상의 불화 크립톤(KrF) 엑시머 레이저(파장 248nm ; 22에 의해, 도 2a에 나타난 바와 같이, 기관(10)상에 제1 산화물 막(11)이 형성된다.
- [0069] 또한, 제1 산화물 막(11)의 형성 후, 제1 실시 형태와 동일하게, 질소(N_2) 가스가 공급되는 것으로 산소 농도가 1% 미만의 분위기가 되고 있는 챔버 내에서, 기관(10)상의 제1 산화물 막(11)이, 300℃의 조건하에서 2시간 가열 처리(어닐 처리)되었다. 그 결과, 도 2b에 나타난 바와 같이, 기관(10)상에 제2 산화물 막(12)이 얻어졌다.
- [0070] 발명자들은, 본 실시 형태에서 얻어진 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 표면을 원자간력 현미경에 의해 관찰하였다. 그 결과, 제1 산화물 막(11)에 대해서는, 매우 평탄한 막이었다. 한편, 제2 산화물 막(12)에 대해서는, 입자 형태라고 생각되는 모양이 몇 개 관찰되었다. 또, 상기 레이저 현미경을 이용하여 제2 산화물 막(12)의 막 두께를 측정된 결과, 그 막 두께는, 약 350nm이었다.
- [0071] 또, 발명자들은, 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 결정 상태를 XRD(X선회절)에 의해 분석하였다. 그 결과, 도 13에 나타난 바와 같이, 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)은, 모두 2θ가 20° 내지 30°에서, 비결정질에 유래한다고 생각되는 할로 피크 이외의 피크는 관찰되지 않았다. 따라서, 상술의 XRD 분석의 결과에 따르면, 본 실시 형태의 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)은, 모두 XRD 분석에서는 명확한 회절 피크를 나타내지 않는 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이라고 생각된다.
- [0072] 또, 발명자들은 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 전기 특성 및 도전율을 분석한 결과, 본 실시 형태의 제1 산화물 막(11)은 p형의 도전성을 가짐과 동시에, 그 도전율은, 약 0.286S/cm이었다. 그러나 본 실시 형태의 제2 산화물 막(12)에 대해서는, p형의 도전성이 있지만, 그 도전율은, 약 0.0006S/cm이었다. 따라서, 본 실시 형태의 경우는, 상술의 가열 처리에 의해서 도전성이 저하되는 현상이 확인되었다.
- [0073] 또, 발명자들은 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 가시광선 투과율을 분석하였다. 그 결과, 본 실시 형태의 경우도, 상술한 가열 처리에 의해서 투과율이 향상하는 것이 확인되었다.
- [0074] <제2 실시 형태의 변형예(1)>
- [0075] 제1 또는 제2의 실시 형태에 있어서의 펄스 레이저 증착 장치(20)의 조건 중, 챔버(21) 내의 산소의 평형 압력이 0.0027Pa인 점 및 제2 실시 형태에 있어서의 산화물 소결체가 타겟(30) 중의 동(Cu)과 니오븀(Nb)의 화학양론비 이외는, 후술하는 일부(표 1의 1.11(3번째))의 결과를 제외하고 제1 실시 형태와 동일한 조건으로 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)이 형성되었다. 따라서, 제1의 실시 형태와 중복하는 설명은 생략될 수 있다.
- [0076] 발명자들은 동(Cu)에 대한 니오븀(Nb)의 비율을 바꾼 타겟(30)을 이용하여 형성한 제1 산화물 막(11)을, 몇 개

의 온도 조건으로 가열 처리하여 형성한 제2 산화물 막(12)에 대해서, 전기적 및 광학적 특성을 측정하였다. 표 1은 그 측정 결과를 나타내고 있다. 또, 도 14는 표 1에 나타내는 결과 중, 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 1.11이 되는 타겟(30)을 이용했을 경우이며, 제1 산화물 막(11)을 300℃로 가열 처리하여 형성한 제2 산화물 막(12)의 일부에 대한, 주로 가시광선 영역의 파장의 광선의 투과율의 분석 결과를 나타낸 차트이다. 또한, 표 1에 있어서의 동(Cu)에 대한 니오븀(Nb)의 비가 1.11(1회째) 및 1.11(2번째)의 차트는, 각각 도 14의 차트 내에 「1회째」, 「2번째」라고 표시되고 있다. 또, 참고를 위해, 도 14에는, 가열 처리되기 전의 제1 산화물 막(11)의 투과율의 차트도 그려져 있다. 또, 1.11(3번째)에 대해서만, 상술한 차이점에 더하여 제1 실시 형태에 있어서의 엑시머 레이저의 조사 회수가 5만회로 설정되었다.

표 1

Cu가 1에 대한 Nb의 비	제1 산화물 막의 가열처리 온도 (°C)	도전율 (S/cm)	홀 계수 (cm ³ /C)	캐리어농도 (1/cm ³)	이동도 (cm ² /Vs)	Type	투과율
1. 5	300	269	1.07×10^{-4}	5.84×10^{22}	2.87×10^{-2}	P	20%
1. 11 (1 회째)	300	41. 1	2.17×10^{-2}	2.86×10^{20}	8.93×10^{-1}	P	70% 이상
1. 11 (2 회째)	300	63. 0	1.13×10^{-2}	5.53×10^{20}	7.11×10^{-1}	P	60%
1. 11 (3 회째)	300	116	3.10×10^{-3}	2.10×10^{21}	3.59×10^{-1}	P	60% 이상
1	300	21. 2	1.74×10^{-2}	3.59×10^{20}	3.69×10^{-1}	P	80% 이상
0. 66	330	5. 11	5.97×10^{-2}	1.05×10^{19}	1.05×10^{-1}	P	40% 이상
0. 25	300	7. 92	2.76×10^{-1}	2.26×10^{19}	2.19	P	15%
0. 25	500	43. 8	2.41×10^{-1}	2.59×10^{17}	1.06×10^3	P	20%

[0077]

[0078]

상술한 제1 또는 제2 각 실시 형태에서는, 최종 목적물이 되는 산화물 막을 형성하기 위한 원료가 되는 산화물 소결체의 제조시, 어느 특정의 비율로 원료(예를 들면, Cu₂O와 Nb₂O₅)가 혼합되고 있지만, 표 1 및 도 14에 나타낸 바와 같이, 그 비율은 이들 실시 형태의 그것들로 한정되지 않다는 것을 알 수 있다. 즉, 제1 산화물 막(11)을 300℃에서 가열 처리하여 형성한 제2 산화물 막에 대해서는, 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 1 또는 1.1의 경우, 투과율과 p형의 도전율이 모두 현저하게 높일 수 있다는 것을 알 수 있다. 특히, 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 1.5로 한 결과 및 동(Cu)의 원자수를 1으로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 1.1로 한 2번째 및 3번째의 결과는, 두드러지게 뛰어난 도전율의 높이를 나타내고 있다. 또, 전술한 비율 이외의 경우라도, 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 0.66 또는 0.25에 대해서는, 높은 p형의 도전율(적어도 1 S/cm, 한층 더 범위를 좁힌다면, 5 S/cm 이상)이 얻어지는 것이 분명해졌다. 또한, 표 1에 있어서의 「투과율」은, 파장 400nm 이상 800nm 이하의 범위에 있어서의 평균의 투과율로서 얻어지는 값으로서 기재되어 있다.

[0079]

또한, 발명자들의 추가적인 조사에 따르면, 상술의 산화물 소결체에 있어서의 원료의 비율에 대해서, 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 0.25 이상 4 이하이면, 상술한 표 1의 적어도 일부에 나타내는 특성에 준하는 특성을 구비한 산화물 막을 제조할 수 있다. 이 발견은, 동(Cu)에 대한 탄탈륨(Ta)의 원자수 비에 대해서도 들어맞는다. 동일하게 발명자들의 추가적인 조사에 따르면, 전기적인 특성을 높이는 관점에서, 타겟(30)에 있어서의 동(Cu)과 니오븀(Nb)의 화학양론비의 바람직한 범위는, 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 0.66 이상 1.5 이하이다. 또, 투과율 및 전기적인 특성을 높이는 관점에서, 더욱 바람직한 전술의 범위는, 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 0.66 이상 1.25 이하이다. 또, 전술한 2개의 관점에서 더욱 바람직한 전술한 범위는, 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 0.66 이상 1.11 이하이다. 또한, 그 가장 바람직한 범위는, 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 1 이상 1.11 이하이다.

[0080]

< 제3 실시 형태 >

[0081]

본 실시 형태에서는, 최종 목적물이 되는 산화물 막의 제조에 앞서, 그 산화물 막을 형성하기 위한 원료가 되는

산화물 소결체의 제조를 하였다. 우선, 1가의 동(Cu)의 산화물인 산화동(Cu_2O)과, 5가의 탄탈륨(Ta)의 산화물인 Ta_2O_5 가 물리적으로 혼합되었다. 본 실시 형태에서는, 상술한 라이카이기를 이용하여 혼합되었다. 또, 상술의 2 종류의 산화물은, 화학양론비에 대해 Cu가 1에 대해서, Ta가 거의 1이 되도록 혼합되었다. 그 이외는, 제1 실시 형태의 각 프로세스와 동일하다. 따라서, 제1의 실시 형태와 중복하는 설명은 생략될 수 있다. 또한, 본 실시 형태의 산화동(Cu_2O)에 대해서는, 가부시키가이샤 코준도 케미컬 레버러토리 제조의 공칭 순도가 99.9%의 것이 채용되었다. 또, 본 실시 형태의 Ta_2O_5 에 대해서는, 가부시키가이샤 코준도 케미컬 레버러토리 제조의 공칭 순도가 99.9%의 것이 채용되었다.

[0082] 그 후, 제1 실시 형태와 동일하게, 정제 성형기에 의한 압축 성형 공정, 및 소성 공정을 거쳐 산화물 소결체가 제조된다. 본 실시 형태의 산화물 소결체의 상대 밀도는 약 88%이다. 또, 그 산화물 소결체의 XRD 분석의 결과, 상술한 산화물 소결체가 CuTaO_3 의 결정 구조로 되어 있다는 것을 알았다.

[0083] 그 후, 제1 실시 형태와 동일하게, 도 1에 나타내는 펄스 레이저 증착 장치(20)를 이용하여 제1 산화물 막이 기판(10)상에 제조된다. 또, 상술한 CuTaO_3 의 결정 구조를 갖는 산화물 소결체가 타겟(30)으로서 채용되었다.

[0084] 또, 본 실시 형태에서는, 스테이지(27) 내부의 도시하지 않는 히터의 온도가 20°C 내지 25°C (소위, 실온)로 설정되었다. 또한, 산소(O_2)가 챔버(21) 내에 공급된 후, 챔버(21) 내의 산소의 평형 압력이 0.13Pa 가 되도록 진공 펌프(29)에 의한 배기가 조정되었다. 그 후, 제1의 실시 형태와 동일하게, 펄스상의 불화 크립톤(KrF) 엑시머 레이저(파장 248nm ; 22)에 의해, 도 2a에 나타낸 바와 같이, 기판(10)상에 제1 산화물 막(11)이 형성된다.

[0085] 또한, 산화물 막(11)의 형성 후, 제1 실시 형태와 동일하게, 질소(N_2) 가스가 공급되는 것으로 산소 농도가 1% 미만의 분위기가 되고 있는 챔버 내에서, 기판(10)상의 제1 산화물 막(11)이, 300°C 의 조건하에서 2시간 가열 처리(어닐 처리)되었다. 그 결과, 도 2b에 나타낸 바와 같이, 기판(10)상에 제2 산화물 막(12)이 얻어진다.

[0086] 발명자들은, 본 실시 형태에서 얻어진 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 표면을 원자간력 현미경에 의해 관찰하였다. 그 결과, 제1 산화물 막(11)은, 매우 평탄한 막이었다. 한편, 제2 산화물 막(12)에 대해서는, 알갱이 모양이라고 생각되는 모양이 몇 개 관찰되었다. 또, 레이저 현미경을 이용하여 제2 산화물 막(12)의 막 두께를 측정한 결과, 그 막 두께는, 약 280nm 이었다.

[0087] 또, 발명자들은 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 결정 상태를 XRD(X선회절)에 의해 분석하였다. 그 결과, 도 15에 나타낸 바와 같이, 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)는, 모두 2θ 가 20° 내지 30° 에서, 비결정질에 유래한다고 생각되는 할로 피크 이외의 피크는 관찰되지 않았다. 또한, 본 실시 형태와는 별도로, 제1 산화물 막(11)이, 500°C 의 조건하에서 2시간 가열 처리되었을 경우도, 비결정질에 유래한다고 생각되는 할로 피크 이외의 피크는 관찰되지 않았다. 따라서, 상술한 XRD 분석의 결과에 따르면, 본 실시 형태의 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)은, 모두 XRD 분석에서는 명확한 회절 피크를 나타내지 않는 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이라고 생각할 수 있다.

[0088] 또, 발명자들은 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 전기 특성 및 도전율을 분석한 결과, 본 실시 형태의 제1 산화물 막(11)은 p형의 도전성을 가짐과 동시에, 그 도전율은, 약 2.40S/cm 이었다. 그러나 본 실시 형태의 제2 산화물 막(12)에 대해서는, p형의 도전성이 있지만, 그 도전율은, 약 0.0086S/cm 이었다. 따라서, 본 실시 형태의 경우는, 상술의 가열 처리에 의해서 도전성이 저하되는 현상이 확인되었다.

[0089] 또, 발명자들은 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 가시광선 투과율을 분석하였다. 그 결과, 제1 산화물 막(11)의 400nm 이상 800nm 이하의 파장의 광선의 투과율은, 30% 이하이지만, 제2 산화물 막(12)에 대해서는, 그 범위의 투과율은 향상하였다. 한편, 본 실시 형태와는 별도로, 제1 산화물 막(11)이, 500°C 의 조건하에서 2시간 가열 처리된 결과, 적어도 500nm 이상 800nm 이하의 파장의 광선의 투과율이 60% 이상으로까지 향상하였다. 특히, 약 550nm 이상 800nm 이하의 파장의 광선의 투과율은 70% 이상이었다. 따라서, 본 실시 형태의 경우도, 상술의 가열 처리에 의해서 투과율이 향상하는 것이 확인되었다.

[0090] <제4 실시 형태>

[0091] 본 실시 형태에서는, 제3 실시 형태의 제1 산화물 막(11)을 형성하기 위한 산화물 소결체의 출발물질로서의, 1가의 동의 산화물인 산화동과 5가의 탄탈륨의 산화물이, 화학양론비에 대해 Cu가 1에 대해서, Ta가 거의 3이 되도록 혼합되었다. 그 이외는, 제1 실시 형태의 각 프로세스와 동일하다. 따라서, 제1의 실시 형태와 중복하는

설명은 생략될 수 있다.

- [0092] 그 후, 제1 실시 형태와 동일하게, 정제 성형기에 의한 압축 성형 공정, 및 소성 공정을 거쳐 산화물 소결체가 제조된다. 본 실시 형태의 산화물 소결체의 상대 밀도는 약 55%이다. 또, 그 산화물 소결체는, 현단계에서 미지의 복합 산화물과 Ta_2O_5 와의 혼합된 결정(mixed crystal)이라고 생각할 수 있다.
- [0093] 그 후, 제1 실시 형태와 동일하게, 도 1에 나타내는 펄스 레이저 증착 장치(20)를 이용하여 제1 산화물 막이 기판(10)상에 제조된다. 또, 상술의 결정 구조를 갖는 $CuTa_3O_8$ 의 산화물 소결체가 타겟(30)으로서 채용되었다.
- [0094] 또, 본 실시 형태에서는, 스테이지(27) 내부의 도시하지 않는 히터의 온도가 20℃ 내지 25℃(소위, 실온)로 설정되었다. 또한, 산소(O_2)가 챔버(21) 내에 공급된 후, 챔버(21) 내의 산소의 평형 압력이 0.13Pa가 되도록 진공 펌프(29)에 의한 배기가 조정되었다. 그 후, 제1의 실시 형태와 동일하게, 펄스상의 불화 크립톤(KrF) 엑시머 레이저(파장 248nm ; 22)에 의해, 도 2a에 나타낸 바와 같이, 기판(10)상에 제1 산화물 막(11)이 형성된다. 여기서, 레이저 현미경을 이용하여 관찰한 결과, 제1 산화물 막(11)은 평탄한 막이었다.
- [0095] 또한, 산화물 막(11)의 형성 후, 제1의 실시 형태와 동일하게, 질소(N_2) 가스가 공급되는 것으로 산소 농도가 1% 미만의 분위기가 되고 있는 챔버 내에서, 기판(10)상의 제1 산화물 막(11)이, 300℃의 조건하에서 2시간 가열 처리(어닐 처리)되었다. 그 결과, 도 2b에 나타낸 바와 같이, 기판(10)상에 제2 산화물 막(12)이 얻어졌다.
- [0096] 또, 레이저 현미경을 이용하여 제2 산화물 막(12)의 막 두께가 측정된 결과, 그 막 두께는 약 190nm이었다.
- [0097] 또, 발명자들은 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 결정 상태를 XRD(X선회절)에 의해 분석하였다. 그 결과, 도 16에 나타낸 바와 같이, 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)는, 모두 2θ가 20° 내지 30° 에서, 비결정질에 유래한다고 생각되는 할로 피크 이외의 피크는 관찰되지 않았다. 또한, 본 실시 형태와는 별도로, 제1 산화물 막(11)이 500℃의 조건하에서 2시간 가열 처리되었을 경우에도, 비결정질에 유래한다고 생각되는 할로 피크 이외의 피크는 관찰되지 않았다. 따라서, 이 XRD 분석의 결과에 따르면, 본 실시 형태의 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)은, 모두 XRD 분석에서는 명확한 회절 피크를 나타내지 않는 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이라고 생각된다.
- [0098] 또, 발명자들은 상술한 제1 산화물 막(11) 및 제2 산화물 막(12)의 가시광선 투과율을 분석하였다. 그 결과, 본 실시 형태의 경우도, 상술의 가열 처리에 의해서 투과율이 향상하는 것이 확인되었다.
- [0099] 또한, 상술한 각 실시 형태에서는, 펄스 레이저 증착 장치(20)를 이용하여 제1 산화물 막(11)이 제조되고 있지만, 제1 산화물 막(11)의 제조 방법은 이것으로 한정되지 않는다. 예를 들면, RF스펙터법, 마그네트론 스펙터법으로 대표되는 물리적 기상 성장법(PVD법)이 적용될 수 있다.
- [0100] 예를 들면, RF스펙터법을 이용했을 경우는 이하의 결과가 얻어지고 있다.
- [0101] <그 외의 실시 형태>
- [0102] 공지의 구조를 구비한 고주파 스퍼터링 장치(RF스퍼터링 장치)(에이코엔지니어링사 제조)를 이용하여 제1 산화물 막(11)이 형성되었다. 이때, 고주파 전력이 90 W로 설정되었다. 또, 타겟(30)에 대한 스퍼터링 가스는, 아르곤(Ar)이 95에 대해서 산소(O_2)가 5의 비율로 혼합된 혼합 가스이며, 성막중의 압력은 5.0 Pa이었다. 또, 제1 산화물 막(11)이 형성된 기판은 붕규산 유리기판이며, 그 기판이 놓인 스테이지의 온도는 실온(20℃?25℃)이었다. 단, 스퍼터링법에 따르는 성막 공정 중 예, 특히 기판의 표면 온도가 상승(아마, 100℃ 이하라고 생각됨)해 버리는 것은 피할 수 없다. 또, 타겟으로부터 기판까지의 거리는 150mm이었다. 또한, 이 실시 형태로 이용된 타겟은 동(Cu)의 원자수를 3으로 했을 경우에 니오븀(Nb)의 원자수가 1이 되는 것 이외는 제1의 실시 형태와 같은 타겟(30)이었다. 이러한 조건하에서, 60분간의 성막 처리를 하였다.
- [0103] 도 17은, 상술한 RF스펙터법에 의해 얻어진 제1 산화물 막(11)의 주로 가시광선 영역의 파장의 광선의 투과율의 분석 결과를 나타낸 차트이다. 도 17에 나타낸 바와 같이, 제1 산화물 막(11)의 투과율은, 파장이 약 600nm 이상의 가시광선 영역에 있어 80% 이상의 투과율을 얻을 수 있는 것이 분명해졌다. 또, 파장이 약 400nm 이상 600nm 이하의 영역에서도, 투과율은 60% 이상의 높은 값이 얻어진다. 또한, 이 제1 산화물 막(11)에 대해 전기적인 특성이 측정된 결과, p형인 것과 동시에, 도전율이 0.106S/cm가 되는 것을 알았다. 또, 저항률이 94.3Ωcm이기 때문에 제1 산화물 막이 비교적으로 저항의 낮은 막인 것도 분명해졌다. 또한, 이 제1 산화물 막(11)의 캐리어 농도는 $1.91 \times 10^{17} (1/cm^3)$ 이며, 그 이동도는, 0.348(cm^2/Vs)이었다.

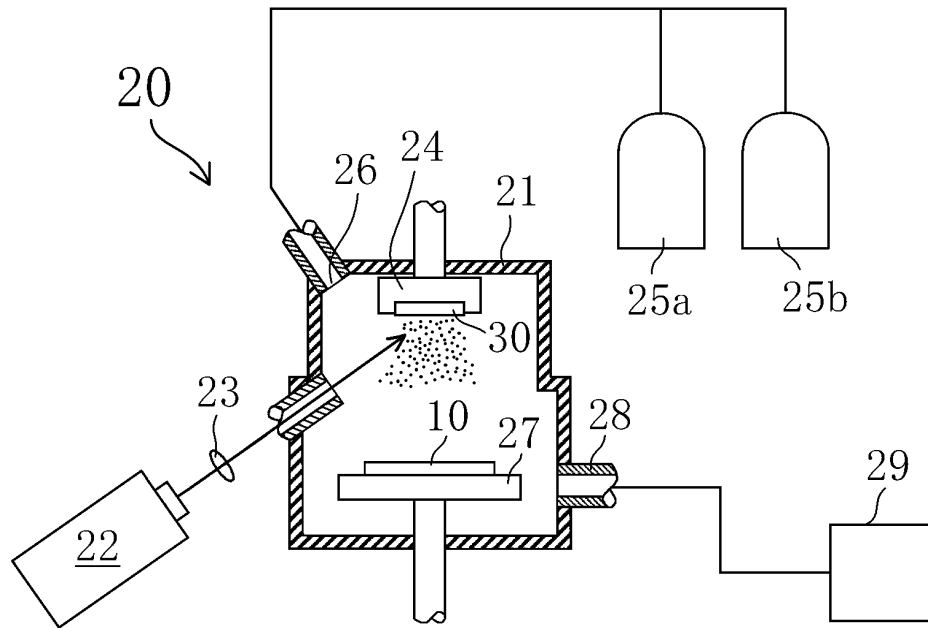
- [0104] 또한, 발명자들은, 상술한 제1 산화물 막(11)의 결정 상태를 XRD(X선회절)에 의해 분석하였다. 그 결과, 도 18에 나타난 바와 같이, 제1 산화물 막(11)은, 모두 2θ 가 20° 내지 30° 에서, 비결정질에 유래한다고 생각되는 광범위한 할로 피크 이외의 피크는 명확하게 관찰되지 않았다.
- [0105] 그런데 상술한 제1 실시 형태에서는, 제2 산화물 막(12)에 포함되는 동(Cu)에 대한 니오븀(Nb)의 원자수비가, 그 동(Cu)의 원자수를 1로 했을 경우에 그 니오븀(Nb)의 원자수가 1이었지만, 그 수치로 한정되지 않는다. 예를 들면, 제2 산화물 막(12)에 포함되는 동(Cu)에 대한 니오븀(Nb)의 원자수비가, 그 동(Cu)의 원자수를 1으로 했을 경우에 그 니오븀(Nb)의 원자수가 0.5 이상 4 이하이면, 제1 실시 형태와 같은 효과를 나타낼 수 있다. 특히, 이 원자수비의 범위의 제2 산화물 막은, 500nm 이상 800nm 이하의 파장의 가시광선 투과율이 높아진다(예를 들면, 60% 이상이 된다). 또한, 전술한 원자수비의 범위의 제2 산화물 막은, XRD 분석에서는 명확한 회절 피크를 나타내지 않는 미세결정의 집합체, 미세결정을 포함한 비결정질상, 또는 비결정질상이라고 생각되나, 전자선 회절 분석에 따르면, 미세결정의 존재가 확인되고 있다. 따라서, 그 측정 방법에 따라 제2 산화물 막 상태가 적어도 외관상, 다른 결과가 된다는 점은 흥미롭다.
- [0106] 또, 상술한 각 실시 형태에서는, 제1 산화물 막(11) 또는 제2 산화물 막(12)를 제조하기 위한 타겟(30)으로서 산화물 소결체가 산화물로부터 제조되고 있지만, 수산화물(예를 들면, 수산화동)이나, 질산염(예를 들면, 초산동)이나, 탄산염이나, 수산염으로부터 산화물 소결체가 제조되어도 된다.
- [0107] 이상, 상술한 바와 같이, 각 실시 형태의 다른 편성을 포함한 본 발명의 범위 내에 존재하는 변형 예도 또한 특허 청구의 범위에 포함되는 것이다.
- [0108] (산업상의 이용 가능성)
- [0109] 본 발명은, p형의 도전성을 갖는 산화물 막 또는 p형의 도전성을 갖는 투명 도전막으로서 광범위하게 이용될 수 있다.

부호의 설명

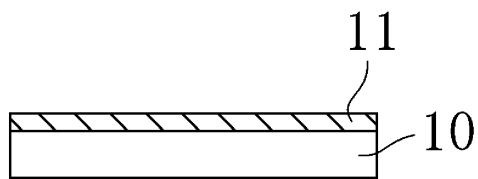
- [0110] 10: 기판, 11: 제1 산화물 막,
 12: 제2 산화물 막, 20: 펄스 레이저 증착 장치,
 21: 챔버, 22: 엑시머 레이저(excimer laser)
 23: 렌즈, 24: 홀더,
 25a: 산소 가스 통, 25b: 질소 가스 통,
 26: 도입구, 27: 스테이지,
 28: 배기구, 29: 진공 펌프,
 30: 타겟.

도면

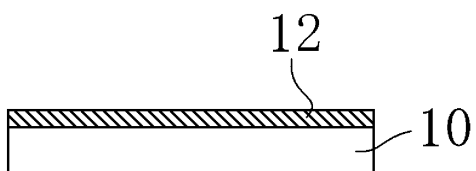
도면1



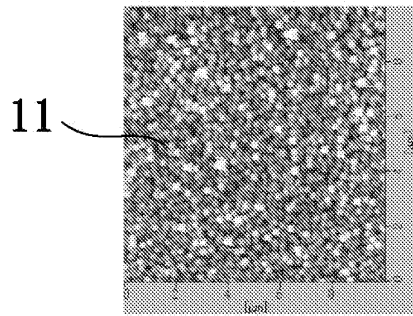
도면2a



도면2b

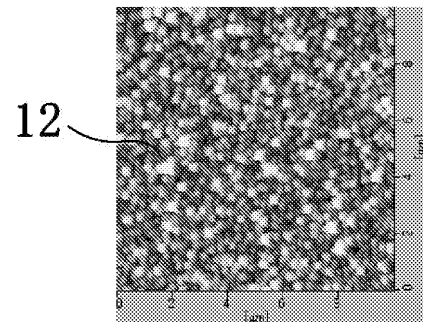


도면3



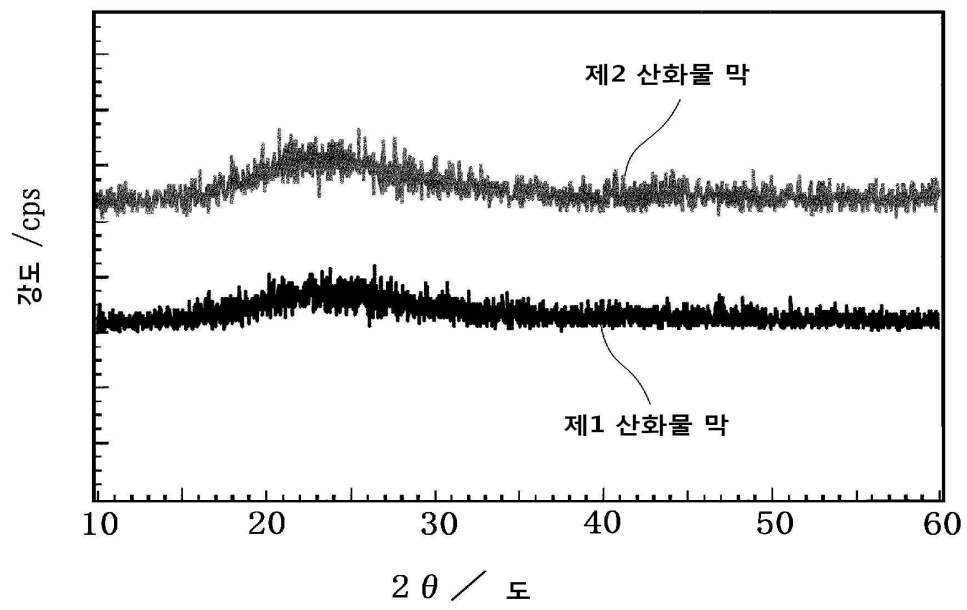
RMS ≒ 24nm

도면4

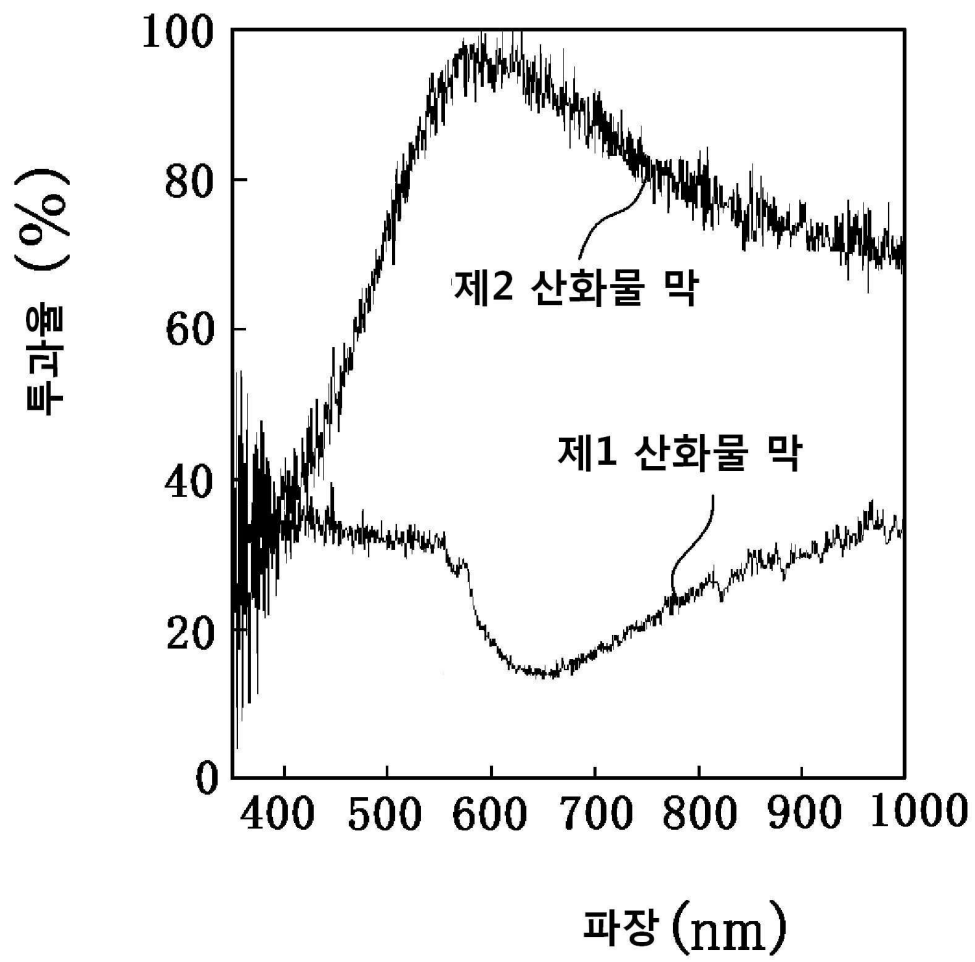


RMS ≒ 35nm

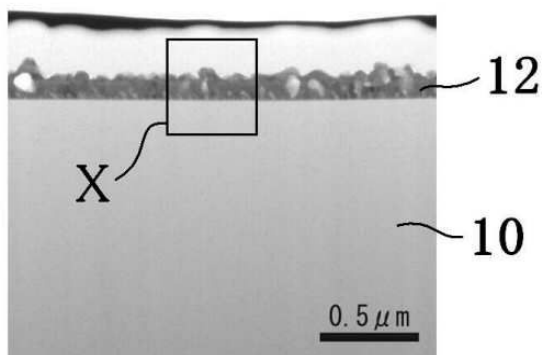
도면5



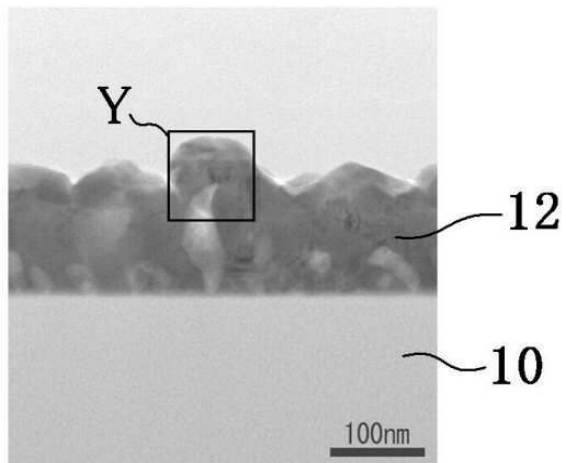
도면6



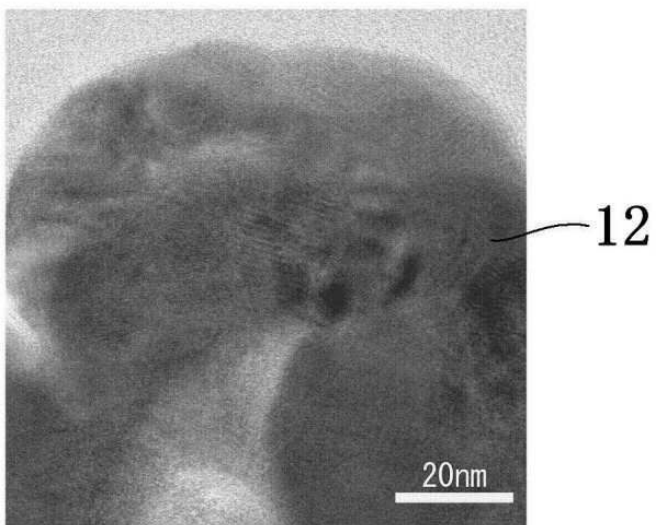
도면7a



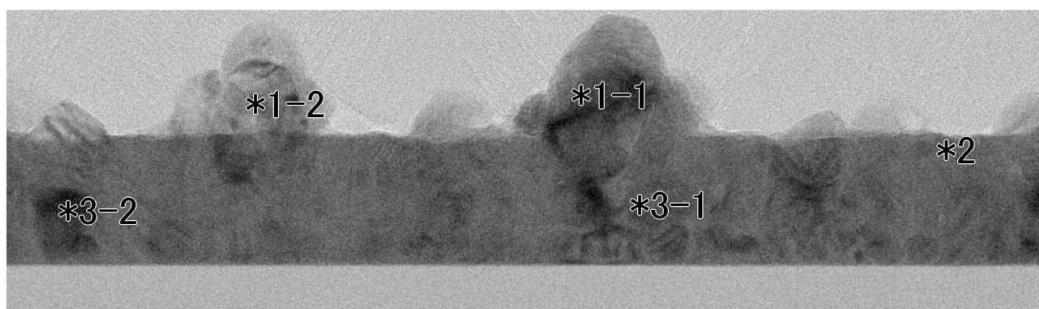
도면7b



도면7c

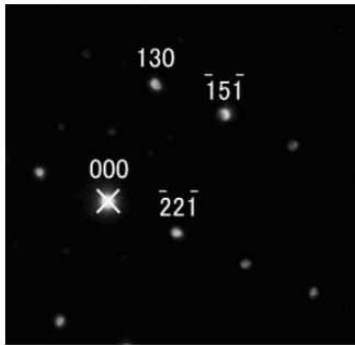


도면8a



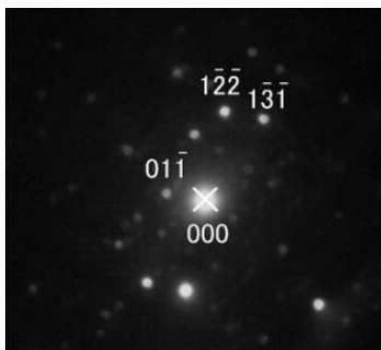
도면8b

*1-1



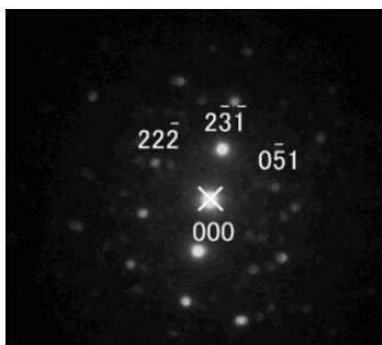
도면8c

*1-2



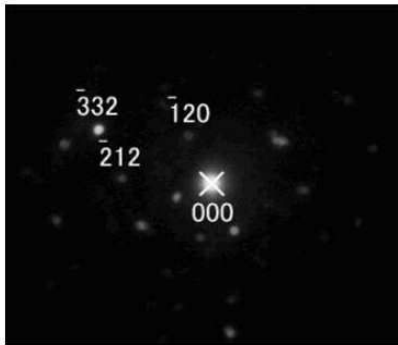
도면8d

*2



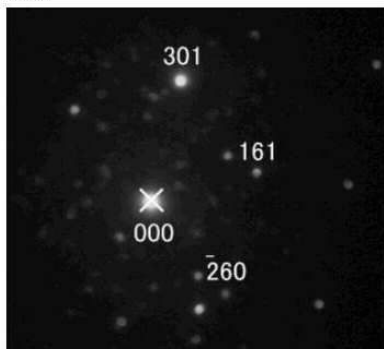
도면8e

*3-1

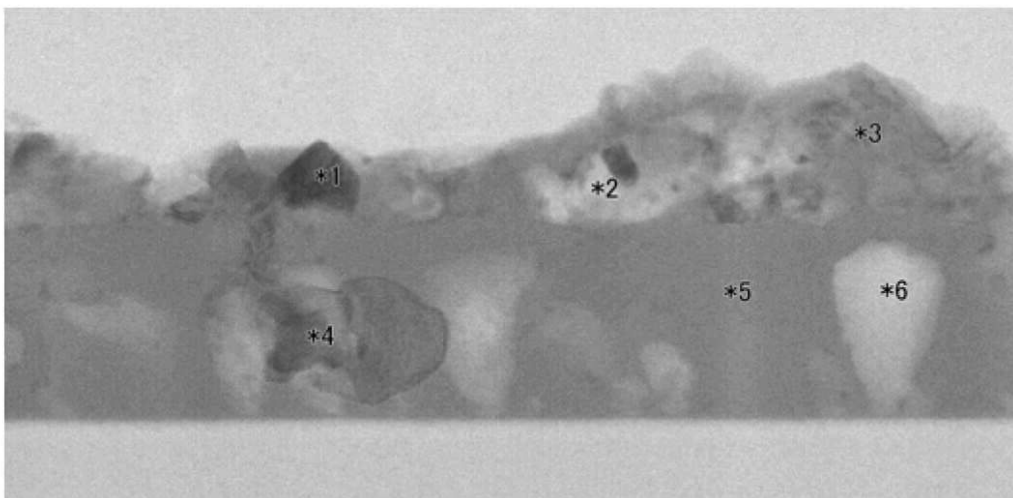


도면8f

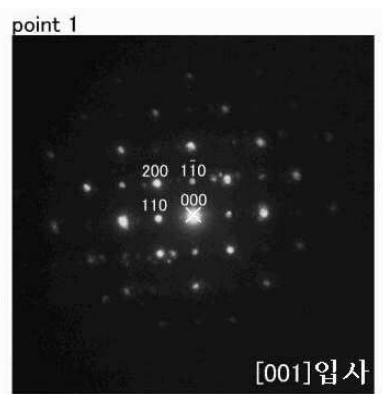
*3-2



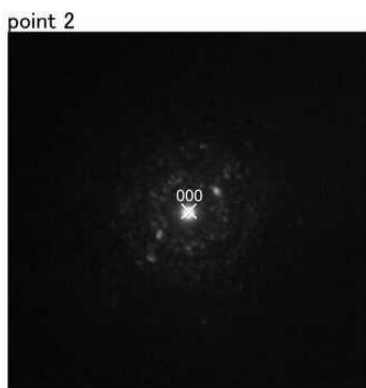
도면9a



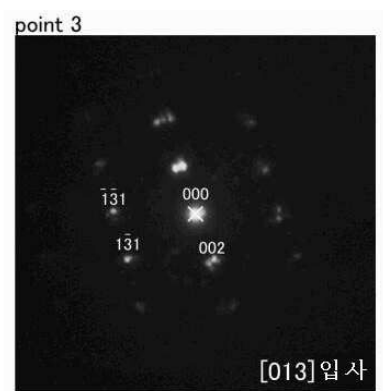
도면9b



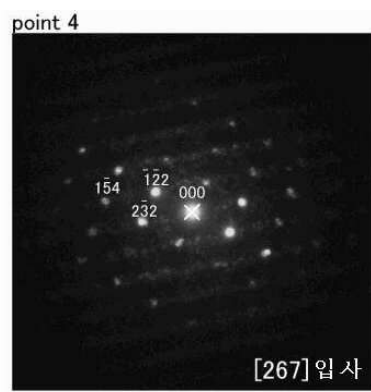
도면9c



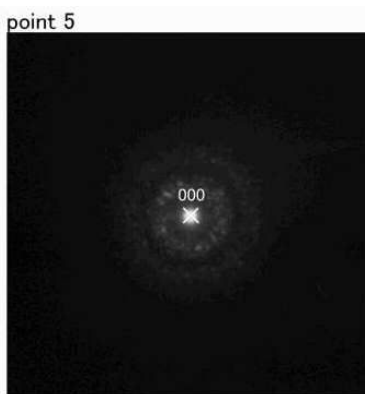
도면9d



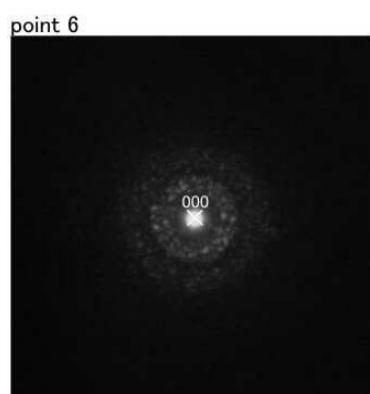
도면9e



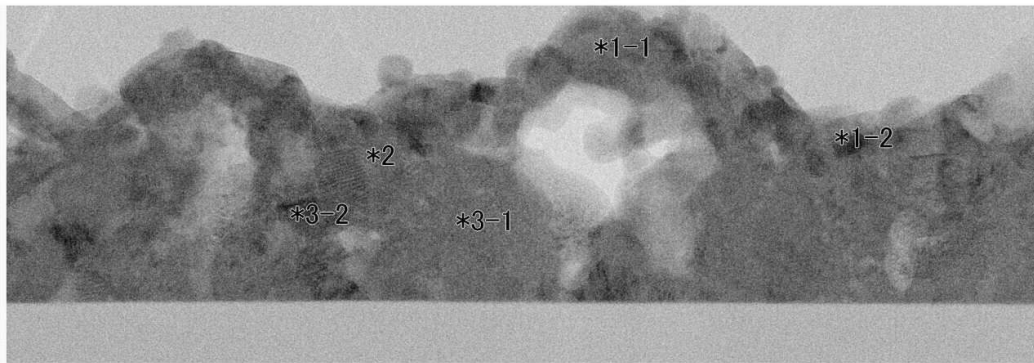
도면9f



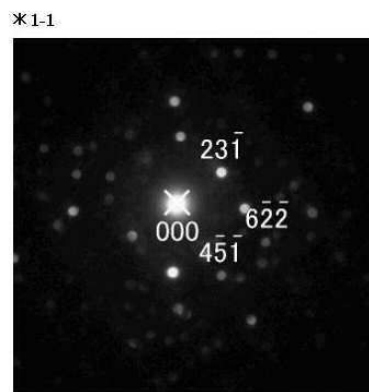
도면9g



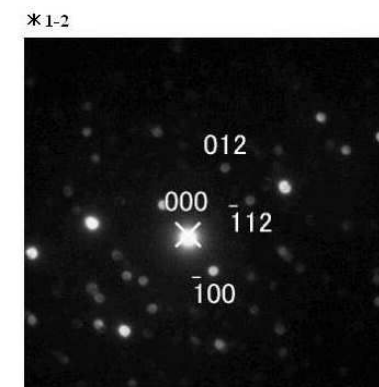
도면10a



도면10b

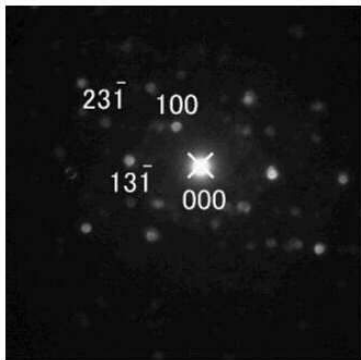


도면10c



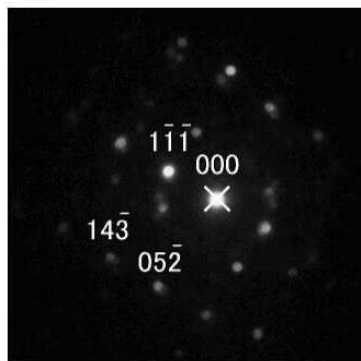
도면10d

*2



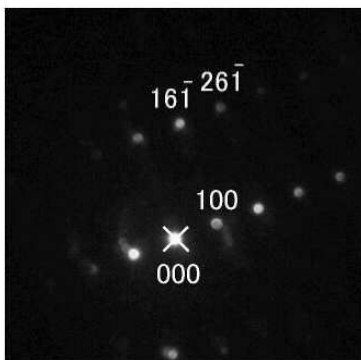
도면10e

*3-1

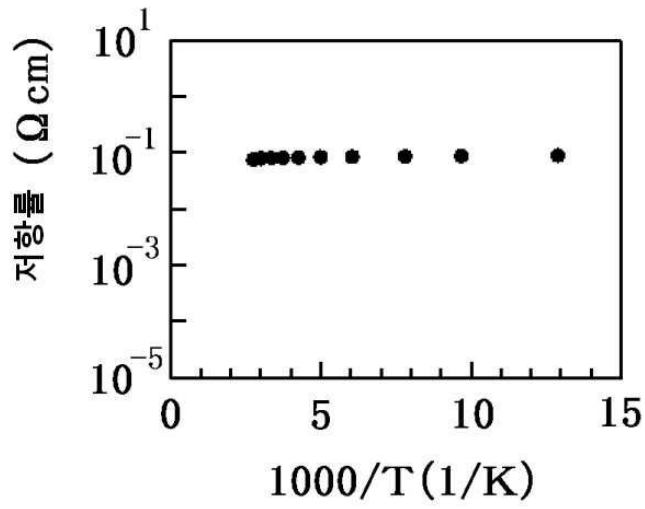


도면10f

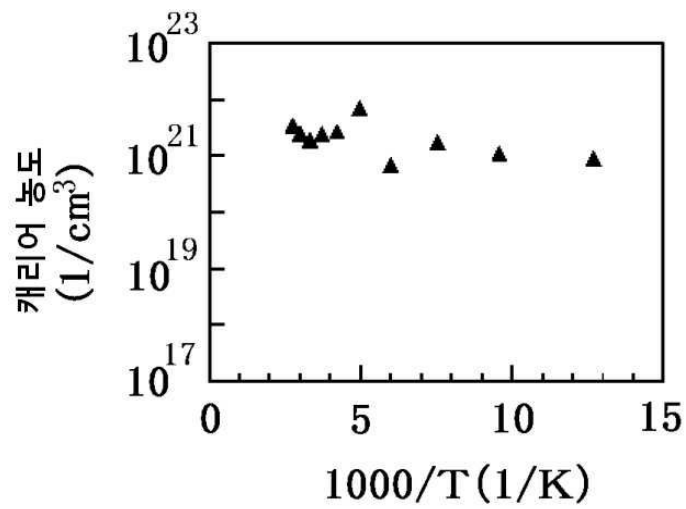
*3-2



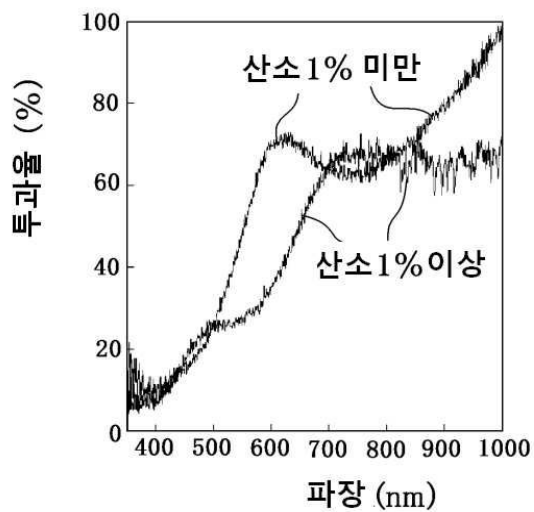
도면11a



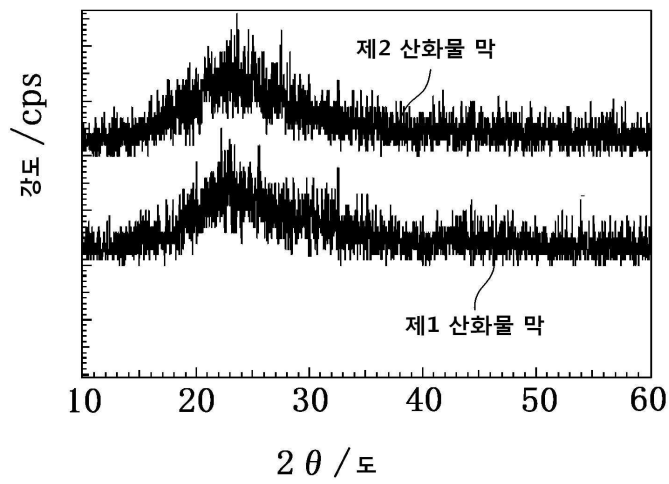
도면11b



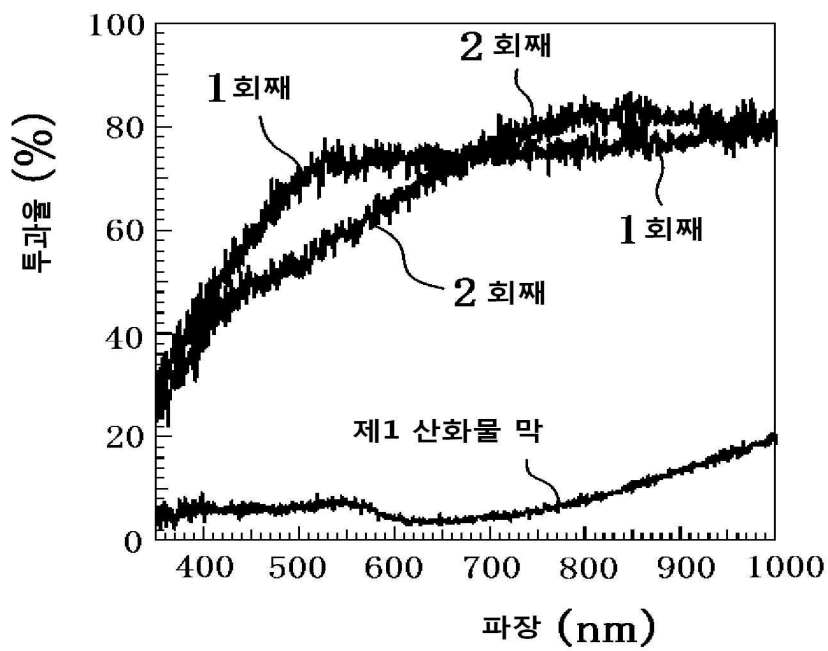
도면12



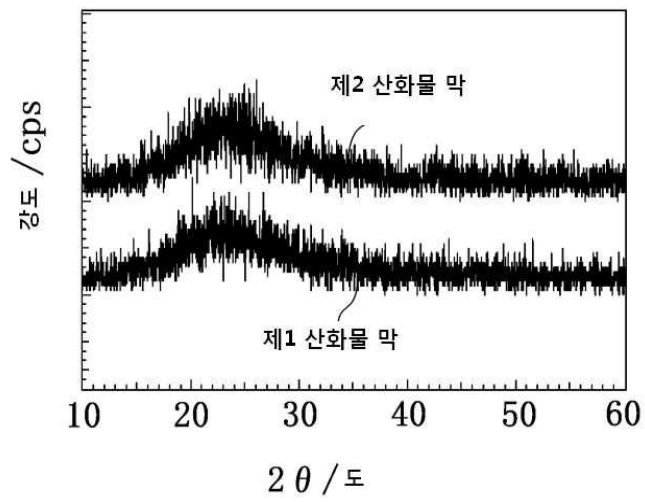
도면13



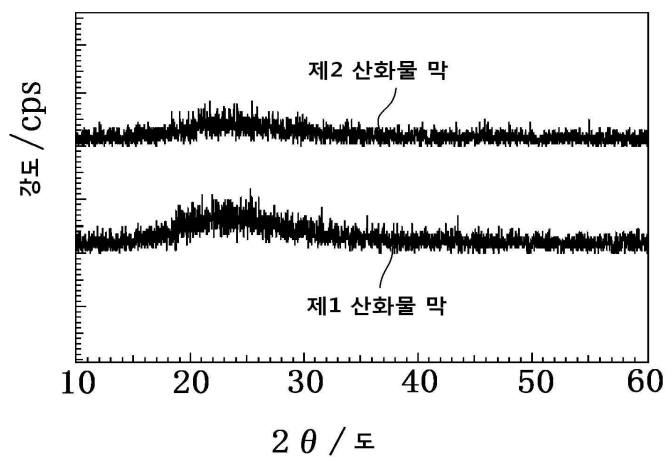
도면14



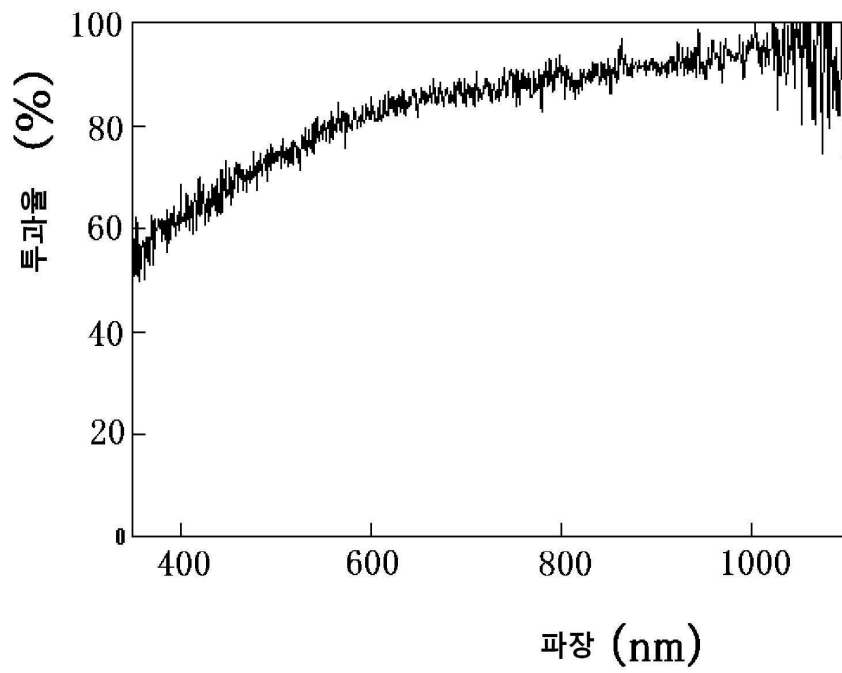
도면15



도면16



도면17



도면18

