

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-42783

(P2007-42783A)

(43) 公開日 平成19年2月15日(2007.2.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 29/24 (2006.01)	HO 1 L 29/24	4 K O 2 9
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B	5 F O 4 1
HO 1 L 33/00 (2006.01)	HO 1 L 33/00 A	5 F 1 1 0
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08 K	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2005-224062 (P2005-224062)	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(22) 出願日	平成17年8月2日(2005.8.2)	(74) 代理人	100064621 弁理士 山川 政樹
		(74) 代理人	100067138 弁理士 黒川 弘朗
		(74) 代理人	100098394 弁理士 山川 茂樹
		(72) 発明者	神 好人 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	酒井 英明 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

最終頁に続く

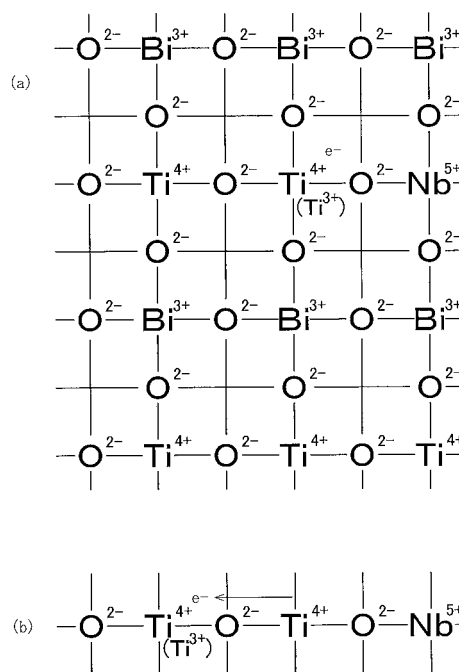
(54) 【発明の名称】 酸化物半導体

(57) 【要約】

【課題】両方の導電形をとり得る新たな酸化物半導体を提供する。

【解決手段】ビスマスとチタンと酸素とから構成された金属酸化物に、不純物としてニオブ(Nb)が添加されたものである。ビスマス(Bi)とチタン(Ti)と酸素とから構成された金属酸化物は、例えば、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ である。 $Bi_4Ti_3O_{12}$ において、Nbは、Tiの格子点に入り、等極結合を作る際に近隣の他のTiイオンに対して電子を放出してイオン化するドナーである。従って、Nbが添加された $Bi_4Ti_3O_{12}$ は、n形の半導体となる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビスマスとチタンと酸素とから構成された金属酸化物と、この金属酸化物に添加された不純物とから構成され、前記不純物はニオブ、バナジウム、及びカルシウムの少なくとも 1 つであることを特徴とする酸化物半導体。

【請求項 2】

請求項 1 記載の酸化物半導体において、前記不純物は、ニオブ及びバナジウムの少なくとも 1 つであり、前記金属酸化物は n 形の半導体であることを特徴とする酸化物半導体。

10

【請求項 3】

請求項 1 記載の酸化物半導体において、前記不純物は、カルシウムであり、前記金属酸化物は p 形の半導体であることを特徴とする酸化物半導体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の酸化物半導体において、前記金属酸化物は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ であることを特徴とする酸化物半導体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物から構成されて n 形及び p 形の両方の導電形の状態が得られる酸化物半導体に関する。

【背景技術】

【0002】

In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 などのバンドギャップエネルギーの大きな酸化物半導体は、例えば透明電極などに利用され、特に、直接遷移型の半導体となる ZnO は、発光素子や受光素子の材料として研究されている。このような特徴を備えた酸化物半導体として、n 形になる材料は、上述した In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 に加え、 CdO 、 SrTiO_3 などがある。これらは、最も安定な酸化数よりも 1 つ低い酸化数でもほぼ安定な金属の酸化物であり、このような金属酸化物であれば、n 形となり得る。また、p 形になる酸化物半導体としては、 NiO 、 CoO 、 MnO 、 Bi_2O_3 、 Cr_2O_3 などがある。これらは、最も安定な酸化数よりも 1 つ大きい酸化数でもほぼ安定な金属の酸化物であり、このような金属酸化物であれば、p 形となり得る。これら酸化物半導体の適用例として、例えば、 SrTiO_3 を用いてトランジスタを構成した例が提案されている（特許文献 1 参照）。

30

【0003】

【特許文献 1】特許第 3325993 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述した酸化物半導体では、不純物の添加により導入されるキャリアの種類は、酸素欠損による補償効果のため、構成元素によりほぼ決定され、いずれか一方の導電形しか得られていない。このため、上述した従来よりある酸化物半導体で pn 接合を構成しようとする、異なる材料を組み合わせる必要があり、良質の接合界面を実現することが容易ではなく、応用の範囲が限定されるという問題があった。

【0005】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、両方の導電形を

50

とり得る新たな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】

【0006】

本発明に係る酸化物半導体は、ビスマスとチタンと酸素とから構成された金属酸化物と、この金属酸化物に添加された不純物とから構成され、不純物はニオブ、バナジウム、及びカルシウムの少なくとも1つである。この酸化物半導体において、不純物が、ニオブ及びバナジウムの少なくとも1つであれば、金属酸化物はn形の半導体となる。また、不純物が、カルシウムであれば、金属酸化物はp形の半導体となる。なお、金属酸化物は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ である。

【発明の効果】

10

【0007】

以上説明したように、本発明によれば、ビスマスとチタンと酸素とから構成された金属酸化物に、ニオブ、バナジウム、及びカルシウムの少なくとも1つを不純物として添加するようにしたので、両方の導電形をとり得る新たな酸化物半導体を得られるという優れた効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態における酸化物半導体の構成例を示す説明図である。図1に示す酸化物半導体は、ビスマスとチタンと酸素とから構成された金属酸化物に、不純物としてニオブ(Nb)が添加されたものである。ビスマス(Bi)とチタン(Ti)と酸素とから構成された金属酸化物は、例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ である。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、NbはTiの格子点に選択的に入り、等極結合を作る際に近隣の他のTiイオンに対して電子を放出してイオン化するドナーである。従って、Nbが添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、n形の半導体となる。添加されたNbより放出された電子(e^-)は、キャリアとなり、例えば電界が印加されることにより、図1(b)に示すように、さらに隣のTiイオンに移動し、 Ti^{4+} を Ti^{3+} とする。

20

【0009】

Nbは、例えば、イオン注入法により添加することができる。また、例えばスパッタ法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を形成するときに、Nbが添加されているターゲットを用いることで、Nbが添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜が形成可能である。同様に、抵抗加熱真空蒸着法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を形成するときに、蒸着源にNbも加えることで、Nbが添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜が形成可能である。不純物として導入されるNb(Nb^{5+})は、イオン半径が0.064nmであり、Ti(Ti^{4+})のイオン半径(0.060nm)と近いこと、結晶構造を歪ませることが抑止される。なお、Nbの代わりに、バナジウム(V)を添加することでも、ビスマスとチタンと酸素とから構成されたn形の酸化物半導体を得られる。VはNbと同様に、5価の陽イオンとなり、イオン半径が0.054nmであり、上述したNbの場合と同様である。

30

【0010】

また、図2に示すように、ビスマスとチタンと酸素とから構成された金属酸化物に、不純物としてカルシウム(Ca)が添加された状態とすることで、p形の酸化物半導体を得られる。例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、CaはBiの格子点に選択的に入り、等極結合を作る際に近隣の他のBiイオンより電子を奪ってイオン化するアクセプタである。従って、Caが添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、p形の半導体となる。添加されたCaに電子が奪われて形成されて正孔は、キャリアとなり、例えば電界が印加されることにより、図2(b)に示すように、さらに隣のイオンに移動し、 Bi^{3+} を Bi^{5+} とする。

40

【0011】

Caは、例えば、イオン注入法により添加することができる。また、例えばスパッタ法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を形成するときに、Caが添加されているターゲットを用いることで、Caが添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜が形成可能である。同様に、抵抗加熱真空蒸

50

着法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を形成するときに、蒸着源に Ca も加えることで、 Ca が添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜が形成可能である。不純物として導入される Ca (Ca^{2+}) は、イオン半径が 0.100 nm であり、 Bi (Bi^{3+}) のイオン半径 (0.102 nm) と近いので、結晶構造を歪ませることが抑止される。

【0012】

上述したように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、導入する（添加する）不純物により、 n 形の酸化物半導体及び p 形の酸化物半導体のいずれかの状態をとり得る。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を構成する Ti は、電子を生成し、 Bi は正孔を生成する。これら元素の性質により、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、「 $\text{Bi}^{3+}_4(\text{Ti}^{4+}_{1-y}\text{Ti}^{3+}_y)_3\text{O}^{2-}_{12-1.5y}$ 」と「 $(\text{Bi}^{3+}_{1-x}\text{Bi}^{5+}_x)_4\text{Ti}^{4+}_3\text{O}^{2-}_{12+4x}$ 」との2つの状態が熱的に安定して存在する。前者は n 形となり、後者は p 形となる。これらの状態を安定に実現するためには、前者には、 Nb もしくは V が添加され、後者には Ca が添加されていけばよい。

10

【0013】

次に、不純物の添加量とキャリア濃度との関係について説明する。図3は、 Nb が添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ における不純物の添加量とキャリア濃度との関係を示す特性図であり、添加される Nb の量が増加するに従い、キャリア密度が増加している。また、図4は、 Ca が添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ における不純物の添加量とキャリア濃度との関係を示す特性図であり、添加される Ca の量が増加するに従い、キャリア密度が増加している。これらのように、図1, 2に示す酸化物半導体によれば、添加される不純物の濃度によりキャリアの密度が制御可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

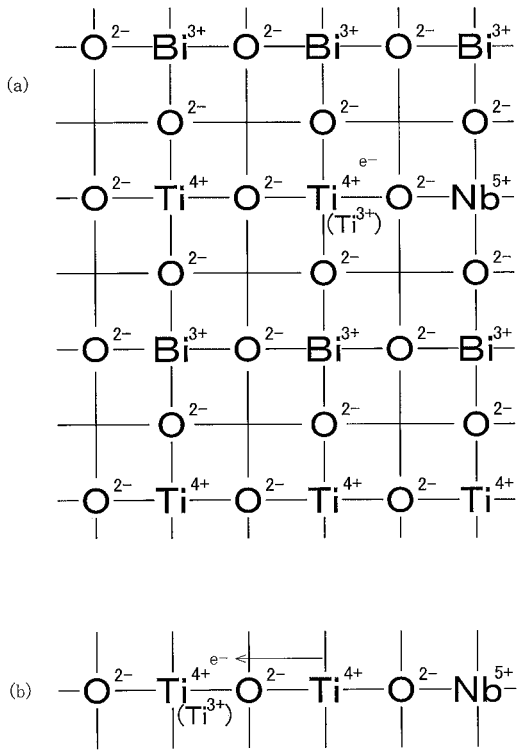
【図1】本発明の実施の形態における酸化物半導体の構成例を示す説明図である。

【図2】本発明の実施の形態における他の酸化物半導体の構成例を示す説明図である。

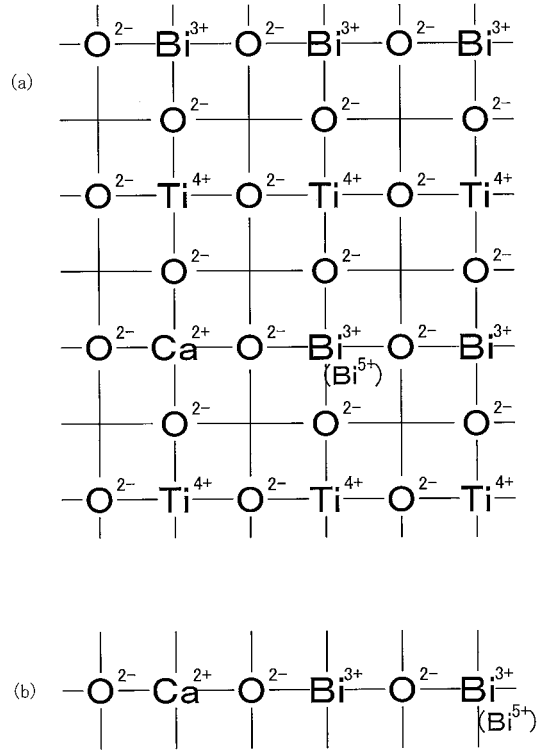
【図3】 Nb が添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ における不純物の添加量とキャリア濃度との関係を示す特性図である。

【図4】 Ca が添加された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ における不純物の添加量とキャリア濃度との関係を示す特性図である。

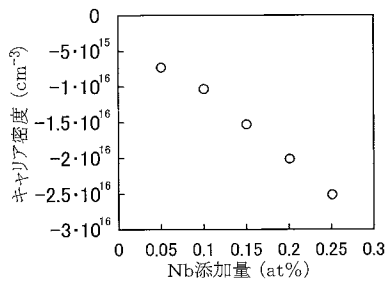
【 図 1 】



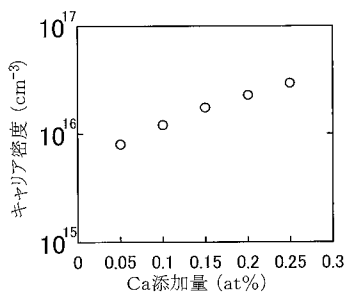
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 嶋田 勝

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 榎本 陽一

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー株式会社内

Fターム(参考) 4K029 BA50 BD01 CA01 CA05 CA10 DB05 DC05

5F041 CA46 CA57

5F110 AA30 GG01 GG32 GG42 GG52