



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0024049
(43) 공개일자 2025년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/54 (2018.01)
C23C 14/58 (2006.01) H10D 64/64 (2025.01)

(52) CPC특허분류
H01L 21/02194 (2013.01)
C23C 14/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-7000703
(22) 출원일자(국제) 2023년03월27일
심사청구일자 2025년01월08일
(85) 번역문제출일자 2025년01월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/012315
(87) 국제공개번호 WO 2024/014068
국제공개일자 2024년01월18일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-111428 2022년07월11일 일본(JP)

(71) 출원인
코쿠리츠켄큐카이하츠호징 붓시쯔 자이료 켄큐키
쿄
일본 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1
다나카 기킨조쿠 고교 가부시킴가이사
일본국 도쿄 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 7-3

(72) 발명자
하라다 타카유키
일본 3050047 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1 코
쿠리츠켄큐카이하츠호징 붓시쯔 자이료 켄큐키
쿄 내
마사히로 야스시
일본국 1006422 도쿄 지요다쿠 마루노우치 2쵸메
7-3 다나카 기킨조쿠 고교 가부시킴가이사 내

(74) 대리인
특허법인 무한

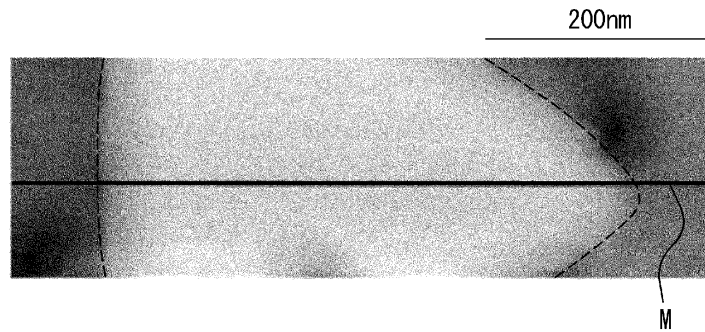
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 팔라듐 코발트 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법 및 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법

(57) 요약

팔라듐 코발트 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법 및 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법을 제공한다. 팔라듐 코발트 산화물 박막은, 막 중의 결정의 입경이 100nm 이상 500nm 이하이고, 두께가 임계 막두께를 초과하며, 또한, 두께 방향의 요철차가 4nm 이하이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C23C 14/3414 (2013.01)

C23C 14/541 (2013.01)

C23C 14/58 (2013.01)

H01L 21/02266 (2013.01)

H10D 64/647 (2025.01)

명세서

청구범위

청구항 1

막 중의 결정의 폭은 100nm 이상 1000nm 이하이고,
두께는 임계 막두께를 초과하며, 또한, 두께 방향의 요철차는 4nm 이하인, 팔라듐 코발트 산화물 박막.

청구항 2

제1항에 있어서,

절대온도 2K 내지 150K에서의 전기 저항률은 $6 \mu \Omega \text{cm}$ 이하이며,

절대온도를 $T(\text{K})$, 전기 저항률을 $R(\mu \Omega \text{cm})$ 로 한 경우, 절대온도 150K 내지 400K에서의 전기 저항률은, 하기 식 (1)을 충족시키는, 팔라듐 코발트 산화물 박막.

$$R < 0.025 \times T + 5 \dots (1)$$

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

금속 팔라듐 결정 또는 사산화삼코발트를 포함하지 않는, 팔라듐 코발트 산화물 박막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

막두께는 20nm 이하인, 팔라듐 코발트 산화물 박막.

청구항 5

텔라포사이트형 결정 구조의 팔라듐 크롬 산화물(PdCrO_2), 팔라듐 로듐 산화물(PdRhO_2) 또는 백금 코발트 산화물(PtCoO_2)의 텔라포사이트형 산화물 박막으로서,

막 중의 결정의 폭은 100nm 이상 1000nm 이하이고,

두께는 임계 막두께를 초과하며, 또한, 두께 방향의 요철차는 4nm 이하인 텔라포사이트형 산화물 박막.

청구항 6

막 중의 결정의 입경은 100nm 이상 1000nm 이하이고, 두께는 임계 막두께를 초과하며, 또한, 두께 방향의 요철차는 4nm 이하인, 팔라듐 코발트 산화물(PdCoO_2), 팔라듐 크롬 산화물(PdCrO_2), 팔라듐 로듐 산화물(PdRhO_2) 또는 백금 코발트 산화물(PtCoO_2)의 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극.

청구항 7

염화팔라듐(PdCl_2), 팔라듐(Pd) 및 코발트산리튬(LiCoO_2)의 혼합 분말을 소성하여 팔라듐 코발트 산화물(PdCoO_2)의 타겟을 제조하는 타겟 제조 공정과,

상기 타겟을 이용하여, 스퍼터법에 의해 박막을 형성하는 성막 공정과,

상기 박막을 열처리하는 어닐 공정을 포함하는, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 어닐 공정에서는, 상기 박막을 600℃ 내지 800℃의 온도하에서 열처리하는, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법.

청구항 9

팔라듐 코발트 산화물(PdCoO₂), 팔라듐 크롬 산화물(PdCrO₂), 팔라듐 로듐 산화물(PdRhO₂) 또는 백금 코발트 산화물(PtCoO₂)의 텔라포사이트형 산화물로 형성한 타겟을 이용하여, 스퍼터법에 의해 박막을 형성하는 성막 공정과,

상기 박막을 열처리하는 어닐 공정을 포함하는, 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 개시는, 팔라듐 코발트 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법 및 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 예를 들면 국제공개 제2020/090491호(특허문헌 1)에 개시되어 있는 바와 같이, 인버터나 컨버터 등의 전력 변환기에 이용되는 파워 디바이스(파워 반도체, 파워 소자 또는 전력용 반도체 소자라고도 함)는, 예를 들면 전기 자동차(EV)의 보급 등에 의해, 그 수요가 늘어나고 있다. 파워 디바이스용의 산화물로서는, 예를 들면 산화갈륨이 알려져 있다.

[0003] 비특허문헌 1에는, 투명 전극용의 고전도성 PdCoO₂ 초박막으로서, 텔라포사이트형의 결정 구조를 가지는 팔라듐 코발트 산화물(PdCoO₂)이 개시되어 있다. 비특허문헌 1에서는, 펄스 레이저 퇴적법(PLD법: pulsed-laser deposition)에 의해, PdCoO₂ 박막을 제작하고 있다. 구체예로서, Al₂O₃ 기판 상에, 기판 온도 700℃, 산소 분압 100mTorr의 조건하에서, KrF 엑시머 레이저를 PdCoO₂ 다결정 타겟과 Pd-PdO 혼상(混相) 타겟에 교대로 조사함으로써, PdCoO₂ 박막을 제작한 사례가 개시되어 있다. 또한, 비특허문헌 1에는, 펄스 레이저 퇴적법으로 제조된 PdCoO₂ 박막의 AFM 토포그래피상이 나타나 있다. 이 AFM 토포그래피상으로부터는, 막 중의 PdCoO₂ 결정의 폭은 약 100nm 정도로 작고, 결정의 높이는 3nm 정도이고, 박막 표면의 두께 방향(높이 방향)의 요철차(피크 톱차)는 약 4nm인 것을 알 수 있다. 여기에서, 결정의 폭이란, 예를 들면, 결정 단면이 삼각형인 경우, 정점(頂点)으로부터 그 대변에 수직으로 그은 길이를 말한다. 또, 이 막 중의 PdCoO₂ 결정은, 삼각 형상으로 되어 있다.

[0004] 비특허문헌 2에도, 펄스 레이저 퇴적법에 의해 제조된 PdCoO₂ 박막이 개시되어 있다. 비특허문헌 2에서는, PdCoO₂ 박막의 저항률은 PdCoO₂의 단결정의 저항률보다 높고, 이는 입계(粒界) 산란에 기초하는 것으로 온도의존과는 다른 요소인 것, PdCoO₂의 헤테로 에피택셜 박막의 제조에서는 입계의 형성 회피가 어렵기 때문에, 대면적의 시작품(試作品)으로 PdCoO₂의 고도전성을 탐구하기 위해서는, 박막 기술상의 능력 제한이 있다는 문제가 지적되고 있다.

[0005] 비특허문헌 3에는, PdCoO₂ 박막에 있어서, 1.8eV라는 큰 쇼트키 장벽이 실현된 사례가 개시되어 있다. 또, PdCoO₂ 박막은, 펄스 레이저 퇴적법에 의해 제조된 것이다. 비특허문헌 3에서는, PdCoO₂와 β-Ga₂O₃와의 계면과 같이, PdCoO₂와 열적으로 안정된 산화물과의 계면에서는, 극성 층상 구조 전기 쌍극자가 자연스럽게 형성되기 때문에, 예를 들면 350℃와 같은 고온 환경하에서도, 10⁸ 오더에 육박하는 큰 온 / 오프비로 전류 정류가 실현되는 것이 나타나 있다. 또한, 비특허문헌 3에는, 자동차, 플랜트 및 항공 우주의 기술분야에서, 스위칭이나 센싱의 용도로 반도체 디바이스를 고온 동작시키는 큰 수요가 있는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제공개 제2020 / 090491호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Highly conductive PdCoO₂ultrathin films for transparent electrodes, Harada et al, APL Mater 6, 046107(2018)

(비특허문헌 0002) Large thermopower anisotropy in PdCoO₂thin films, Yordanov et al, Phys. Rev. Mater. 3, 085403(2019)

(비특허문헌 0003) Electric dipole effect in PdCoO₂ / β-Ga₂O₃ Schottky diodes for high-temperature operation, Harada et al, Science Advances 5, eaax5733(2019)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 예를 들면 산화갈륨은, 밴드 갭이 크고, 또한, 절연 파괴 전계도 크고, 또한, 높은 열안정성과 우수한 화학 내성을 갖는 점에서, 파워 디바이스용의 반도체로서 우수하며, 파워 디바이스 용도에서의 수요가 증대될 것으로 예측된다. 그러나, 종래부터 이용되고 있는 백금을 이용한 쇼트키 전극은, 예를 들면 쇼트키 장벽이 작고, 산화갈륨과 같은 우수한 파워 디바이스용의 반도체가 이용되는 용도, 예를 들면, 고출력이 요구되는 용도 등에 있어서, 내열성이나 신뢰성(내전압성)의 점에서 충분하지 않다.

[0009] 여기에서, 팔라듐 코발트 산화물(PdCoO₂), 팔라듐 크롬 산화물(PdCrO₂), 팔라듐 로듐 산화물(PdRhO₂) 또는 백금 코발트 산화물(PtCoO₂) 등의 텔라포사이트형 산화물은, 산화물임에도 불구하고, 금, 은, 구리 등의 단체(單體) 금속에 필적하는 높은 전기 전도성을 나타내고, 또한, 산화갈륨과 같은 우수한 파워 디바이스용의 쇼트키 전극으로서 활용할 수 있는 것이 기대된다. 예를 들면, 전기 전도성에 대해서, 벌크 단결정에서의 전기 저항률(ab 면내, 300K)로 말하면, 텔라포사이트형 산화물로서의 팔라듐 코발트 산화물, 팔라듐 크롬 산화물, 팔라듐 로듐 산화물 및 백금 코발트 산화물의 전기 저항률(μΩcm)은, 이 순으로, 2.6, 8.2, 9.2 및 2.1이다. 반도체 디바이스에 있어서는 일반적으로, 전극 재료를 박막으로서 퇴적하는 것이 필요하지만, 이들 팔라듐 코발트 산화물 등의 텔라포사이트형 산화물에 있어서는, 특히 박막화한 경우에, 그 성능을 충분히 끌어내는 제조 방법에 개선의 여지가 있다. 그 때문에, 예를 들면, 파워 디바이스의 쇼트키 전극 등에도 활용할 수 있는, 팔라듐 코발트 산화물 등의 텔라포사이트형 산화물 박막의 제공이 요망된다.

[0010] 본 개시는, 이러한 실상을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 팔라듐 코발트 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법 및 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 개시에 따른 팔라듐 코발트 산화물 박막은,
- [0012] 막 중의 결정의 입경(粒徑)이 100nm 이상 1000nm 이하이고,
- [0013] 두께가 임계 막두께를 초과하며, 또한, 두께 방향의 요철차가 4nm 이하이다.
- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 개시에 따른 텔라포사이트형 산화물 박막은,
- [0015] 텔라포사이트형 결정 구조의 팔라듐 크롬 산화물(PdCrO₂), 팔라듐 로듐 산화물(PdRhO₂) 또는 백금 코발트 산화물(PtCoO₂)의 텔라포사이트형 산화물 박막으로서,
- [0016] 막 중의 결정의 폭이 100nm 이상 1000nm 이하이고,
- [0017] 두께가 임계 막두께를 초과하며, 또한, 두께 방향의 요철차가 4nm 이하이다.

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위한 본 개시에 따른 쇼트키 전극은,
- [0019] 막 중의 결정의 입경이 100nm 이상 1000nm 이하이고, 두께가 임계 막두께를 초과하며, 또한, 두께 방향의 요철차가 4nm 이하인, 팔라듐 코발트 산화물(PdCoO₂), 팔라듐 크롬 산화물(PdCrO₂), 팔라듐 로듐 산화물(PdRhO₂) 또는 백금 코발트 산화물(PtCoO₂)의 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는다.
- [0020] 상기 목적을 달성하기 위한 본 개시에 따른 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법은,
- [0021] 염화팔라듐(PdCl₂), 팔라듐(Pd) 및 코발트산리튬(LiCoO₂)의 혼합 분말을 소성(燒成)하여 팔라듐 코발트 산화물(PdCoO₂)의 타겟을 제조하는 타겟 제조 공정과,
- [0022] 상기 타겟을 이용하여, 스퍼터법에 의해 박막을 형성하는 성막 공정과,
- [0023] 상기 박막을 열처리하는 어닐 공정을 포함한다.
- [0024] 상기 목적을 달성하기 위한 본 개시에 따른 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법은,
- [0025] 팔라듐 코발트 산화물(PdCoO₂), 팔라듐 크롬 산화물(PdCrO₂), 팔라듐 로듐 산화물(PdRhO₂) 또는 백금 코발트 산화물(PtCoO₂)의 텔라포사이트형 산화물로 형성한 타겟을 이용하여, 스퍼터법에 의해 박막을 형성하는 성막 공정과,
- [0026] 상기 박막을 열처리하는 어닐 공정을 포함한다.

발명의 효과

- [0027] 팔라듐 코발트 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법 및 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 실시예 1에 따른 PdCoO₂ 박막의 AFM 토포그래피상이다.
- 도 2는 도 1의 직선 M을 따른 PdCoO₂ 박막 표면의 요철의 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1에서의, 스퍼터법에 의한 형성 직후의 PdCoO₂ 박막의 X선 회절 패턴이다.
- 도 4는 실시예 1의 PdCoO₂ 박막의 STEM상이다.
- 도 5는 실시예 1의 PdCoO₂ 박막의 X선 회절 패턴이다.
- 도 6은 실시예 1의 PdCoO₂ 박막의 전기 저항률의 온도 의존성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 도면을 참조하면서, 본 개시의 실시형태에 따른 팔라듐 코발트 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법 및 텔라포사이트형 산화물 박막에 대해서 설명한다.
- [0030] 본 실시형태에 따른 텔라포사이트형 산화물 박막은, 텔라포사이트형 결정 구조를 갖는 팔라듐 코발트 산화물(PdCoO₂), 팔라듐 크롬 산화물(PdCrO₂), 팔라듐 로듐 산화물(PdRhO₂) 또는 백금 코발트 산화물(PtCoO₂)의 텔라포사이트형 산화물 박막이다. 이하에서는, 본 실시형태에 따른 텔라포사이트형 산화물 박막의 일례로서, 팔라듐 코발트 산화물 박막(PdCoO₂ 박막, 이하에서는 단순히 산화물 박막이라고 하는 경우가 있음), 즉, 텔라포사이트형 결정 구조를 갖는 팔라듐 코발트 산화물로 이루어지는 박막을 예시하여 설명한다. 이하의 설명은, 텔라포사이트형 결정 구조를 갖는 팔라듐 코발트 산화물을, 텔라포사이트형 결정 구조를 갖는 팔라듐 크롬 산화물, 팔라듐 로듐 산화물 또는 백금 코발트 산화물로 치환하는 한에 있어서는 마찬가지이다. 즉, 팔라듐 코발트 산화물에서는, 일반식 ABO₂의, A가 Pd, B가 Co이므로, 팔라듐 크롬 산화물 박막, 팔라듐 로듐 산화물 박막 또는 백금 코발트 산화물 박막 및 그 제조 방법에 대해서는, 팔라듐 코발트 산화물 박막 및 그 제조 방법에 따른 설명(팔

라듐 코발트 산화물의 전구체나 원료에 관한 설명을 포함함)의 Pd와 Co를 각각 팔라듐 크롬 산화물, 팔라듐 로듐 산화물 또는 백금 코발트 산화물에 있어서의 A와 B에 대응하는 원소에 할당하여 치환하면 된다.

[0031] 도 1에는, 본 실시형태에 따른 산화물 박막의 AFM 토포그래피상의 일례를 나타낸다. 도 2에는, 도 1의 AFM 토포그래피상에 기초하여 계측한, 산화물 박막의 요철의 평가 결과를 나타낸다. 또, 도 2에 나타내는 요철의 평가 결과는, 도 1의 직선 M을 따라 계측한 요철의 높이를 나타내고 있다. 본 실시형태에 따른 산화물 박막은, 도 1, 도 2에 나타내는 바와 같이, 막 중의 PdCoO₂ 결정의 폭(입폭(粒幅))이 100nm 이상 1000nm 이하이다. 산화물 박막의 제조성을 고려하면, 막 중의 PdCoO₂ 결정의 폭은 200nm 이상 500nm 이하로 하면 좋다. 그리고, 이 산화물 박막은, 그 두께가, 임계 막두께(0.59nm, 막두께가 Pd(A)층과 CoO₂(B)층이 1층씩 적층된 두께)를 초과하며, 또한, 두께 방향의 요철차가 4nm 이하이다(도 2 참조). 또, 도 1에서, 파선으로 둘러싸인 범위 내(상(像) 중에서 하얗게 보이는 부분)가 팔라듐 코발트 산화물의 결정이다. 이하에서는, 팔라듐 코발트 산화물을, 단순히 PdCoO₂라고 기재하는 경우가 있다. 또, 팔라듐 크롬 산화물, 팔라듐 로듐 산화물 및 백금 코발트 산화물의 임계 막두께는, 이 순으로, 0.60nm, 0.60nm 및 0.59nm이다.

[0032] 도 1, 도 2에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태에 따른 산화물 박막은, 팔라듐 코발트 산화물의 결정의 폭이 크고(도메인 사이즈가 크고), 이에 따라, 종래의 팔라듐 코발트 산화물 박막에 비해 높은 전기 전도성을 나타낸다. 그 때문에, 예를 들면 파워 디바이스용의 쇼트키 전극으로서의 용도에 바람직하다.

[0033] 본 실시형태에 따른 산화물 박막은, 일례로서, PdCl₂, Pd 및 LiCoO₂의 혼합 분말을 소성하여 PdCoO₂의 타겟을 제조하는 타겟 제조 공정과, 이 타겟을 이용하여, 스퍼터법에 의해 박막을 형성하는 성막 공정과, 형성된 박막을 열처리하는 어닐 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0034] 타겟 제조 공정은, 성막 공정에서 이용하는, PdCoO₂의 타겟을 제조하는 공정이다. 타겟 제조 공정을 행함에 있어서는, 먼저, PdCl₂의 분말, Pd의 분말 및 LiCoO₂의 분말의 분말을 미리 혼합하여 혼합 분말로 하는 혼합 공정이 행해진다. 타겟 제조 공정에서는, 이 혼합 분말을 소성하고, 또한, 필요에 따라 소결하여 성형하고, PdCoO₂의 타겟을 제조한다.

[0035] 상기의 혼합 분말을 소성 시에는, 하기 식(α)의 반응에 의해 양이온이 교환되어 PdCoO₂가 생긴다(소위, 양이온 교환 반응법).



[0037] 혼합 분말을 제조하기 위한 PdCl₂의 분말, Pd의 분말 및 LiCoO₂의 분말의 입자경은, 예를 들면 SEM 관찰에 의한 화상상에서의 계측에 있어서, 대체로 수 μm 내지 100μm 정도인 것을 이용할 수 있다.

[0038] 타겟 제조 공정에서의 소성은, 소성 온도를 500℃ 이상 900℃ 이하에서 행한다. 타겟 제조 공정에서의 소성은, 바람직하게는, 550℃ 이상 800℃ 이하에서 행한다. 이러한 소성 온도에서 소성함으로써, PdCoO₂의 수율을 높이면서도, PdCoO₂를 분말상으로 얻을 수 있다. 또, 타겟 제조 공정에서는, 소성 후의 PdCoO₂ 분말의 입자경이 0.1 μm 이상 50μm 이하가 되도록, 소성이 행해지는 것이 바람직하다. 소성 후의 PdCoO₂ 분말의 입자경은, SEM 관찰에 의한 화상상에서의 계측에 있어서 0.1μm 이상 30μm 이하이다. 이러한 소성 후의 PdCoO₂ 분말의 입자경으로 함으로써, 후술하는 성형 후의 타겟의 치밀도가 향상되며, 타겟은 핸들링성이 좋은 것이 된다.

[0039] 타겟 제조 공정에서의 소성은, 감압하에서도 좋고, 대기압하 또는 산소 분압이 높은 분위기하에서 행해도 좋다. 소성을 감압하에서 행하는 경우, 예를 들면, 750mTorr의 감압하에서, Ar 치환 분위기에서 행해도 좋다. 소성을 높은 산소 분압의 분위기하에서 행하면, 소성된 분말의 Pd나 CoO_x(단, x는 양의 값)로의 분해를 억제할 수 있는 경우가 있다.

[0040] 상기의 타겟 제조 공정에 의해, 비교적 순도가 높은 PdCoO₂의 타겟을 제조할 수 있다.

[0041] 타겟 제조 공정에서는, 상기의 소성 후에, 소성된 분말을 더 소결하여 원반상으로 성형하는 성형 공정을 행해도 좋다. 성형 공정에서는, 550℃ 이상 800℃ 이하의 온도하에서, 30MPa 이상 70MPa 이하의 압력을 소성된 분말에 가하여, 소성된 분말을 소결해도 좋다. 성형 공정은, 바람직하게는 650℃ 이상 750℃ 이하의 온도하에서, 45MPa 이상 55MPa 이하의 압력을 소성된 분말에 가하여 소결하면 좋다. 이에 따라, 핸들링성이 좋은 원반상의 타겟을

제조할 수 있다.

- [0042] 또, 상기의 타겟 제조 공정에서는, 소성에 의해 얻은 PdCoO₂는, PdCoO₂를 스퍼터용의 타겟으로서 성형할 수 있다. 예를 들면, 상기의 타겟의 제조 방법에서는, PdCoO₂의 합성 후의 분쇄 처리나, 별도의 성형 처리를 필요로 하지 않는 경우가 있다.
- [0043] 타겟 제조 공정에서는, 소성 후에, 소성된 분말의 에탄올 세정과 산 세정을 행해도 좋다. 소성된 분말을 에탄올 세정과 산 세정을 행함으로써, 염화리튬 및 그 외의 불순물의 제거를 행할 수 있다. 에탄올 세정에서는, 염화리튬이 제거된다. 산 세정에서는, 미반응의 Pd 분말(금속 팔라듐)이 제거된다. 산 세정에는, 예를 들면, 질산(예를 들면, 농도 60중량%)을 이용해도 좋다.
- [0044] 타겟 제조 공정에서는, 필요에 따라 소성된 분말을 분쇄하여, 소성된 분말의 입자경을 조절해도 좋다. 예를 들면, 소성된 분말의 입자경을 수 μm의 오더로 조절하면, 후술하는 성형 후의 타겟의 치밀도가 향상되는 경우가 있다.
- [0045] 성막 공정은, 타겟 제조 공정에서 제조한 타겟을 이용하여, 스퍼터법에 의해, PdCoO₂의 박막을 형성하는 공정이다.
- [0046] 이 성막 공정에서 바람직한 스퍼터법의 일례는, 타겟 및 타겟을 수용한 챔버에 고주파의 교류 전압을 거는 RF 스퍼터법이다.
- [0047] 성막 공정에서, RF 스퍼터법에 의해 PdCoO₂의 박막을 형성하는 경우에 있어서의, 스퍼터의 조건은, 이하와 같다. 스퍼터 시의 산소 분압은, 50mTorr 이상 250mTorr 이하, 바람직하게는 80mTorr 이상 120mTorr 이하이다. 스퍼터 시의 기판의 온도는, 500℃ 내지 800℃, 바람직하게는 550℃ 내지 700℃이다. 또, PdCoO₂의 박막을 형성하기 위한 기판으로서, 예를 들면, Al₂O₃(0001) 기판, 즉, 사파이어 기판(단, (0001)면을 이용함)을 이용할 수 있다.
- [0048] 상기와 같이 성막 공정을 행함으로써, 예를 들면 20nm 이하의 박막을 형성한 경우에도, PdCoO₂의 결정 입경이 큰 박막을 얻을 수 있다. 또한, 이 박막은, 평탄성이 높고, 결정이 C축 배향하고 있으며, 또한, 결정성이 높은 것이 된다.
- [0049] 성막 공정에서 형성된 박막은, 그 후, 어닐 공정에 제공되어 열처리된다. 이 열처리에 의해, 금속 팔라듐을 포함하지 않고, 전기 저항률이 작은 PdCoO₂ 박막을 얻을 수 있다. 또한, 이 PdCoO₂ 박막은, 결정성이 높은 것이 된다.
- [0050] 또, 본 실시형태에서, PdCoO₂ 박막 중에 금속 팔라듐이나 사산화삼코발트를 포함하지 않는다는 것은, 예를 들면 X선 회절법(XRD)으로 관찰한 금속 팔라듐의 (111)면에 대응하는 회절 각도(40.1°) 및 Co₃O₄(222)에 대응하는 회절 각도(약 38.6°)의 회절 X선의 피크의 강도와, PdCoO₂의 (0006)면에 대응하는 회절 각도(30.2°)의 회절 X선의 피크의 강도를 비교한 경우에, 금속 팔라듐의 (111)면이나 Co₃O₄(222)에 대응하는 회절 각도(약 38.6°)에 대응하는 회절 각도의 피크의 강도가, PdCoO₂의 (0006)에 대응하는 회절 X선의 피크의 강도의 1/100 이하인 것을 말한다.
- [0051] 어닐 공정에서의 열처리는, 600℃ 내지 800℃의 온도하, 바람직하게는 650℃ 내지 700℃의 온도하에서 행해지면 좋다. 이에 따라, 금속 팔라듐을 포함하지 않고, 전기 저항률이 작은 PdCoO₂ 박막을 적절히 얻을 수 있다.
- [0052] 본 실시형태에 따른 산화물 박막은, 1nm 이상 20nm 이하로 되는 것이 바람직하다. 이러한 산화물 박막은, 쇼트키 전극으로서 바람직한 것이 된다.
- [0053] 이상의 설명에서는, 팔라듐 코발트 산화물 박막을 예시하여 텔라포사이트형 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극 및 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법을 설명했지만, 서두에서 기술한 바와 같이, 이들 팔라듐 코발트 산화물 박막을 예시한 설명은, 팔라듐 크롬 산화물 박막, 팔라듐 로듐 산화물 박막 또는 백금 코발트 산화물 박막에 대해서 마찬가지로이다. 또한, 이들 박막의 제조 방법이나, 이들 박막을 이용한 쇼트키 전극에 대해서도 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법이나, 팔라듐 코발트 산화물 박막을 이용한 쇼트키 전극과 마찬가지로이다.

- [0054] 실시예
- [0055] (실시예 1)
- [0056] 실시예 1에 따른 팔라듐 코발트 산화물 박막은, 이하와 같이 하여 제조했다.
- [0057] PdCl₂의 분말(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K. 제조, 염화 Pd 결정, Pd의 분말(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K. 제조, Pd 분말, Pd의 순도는 99.9%를 초과함) 및 LiCoO₂의 분말의 분말(Sigma-Aldrich사 제조, 리튬산코발트(Ⅲ))을, 각각, 8.99g, 5.39g 및 9.92g 칭량하고, 이들을 유발(乳鉢)로 10분간 혼합하여 혼합 분말을 얻었다. 또, LiCoO₂의 분말은, SEM 관찰에 의한 화상상에서의 계측에 있어서 대체로 수 μm 내지 수십 μm 정도의 입자경이었다.
- [0058] 다음으로, 혼합 분말을, 석영관에 진공 봉입(10⁻⁵Torr 정도)하고, 또한 이 석영관을 플라이트제의 보지관(保持管) 중에 수용했다. 그리고, 플라이트제의 노심관(爐心管)을 구비한 소성로에 이 보지관을 수용했다. 소성로의 노심관은 800℃를 유지하도록 제어했다. 그리고, 48시간 분간 소성했다. 그리고, 석영관으로부터 PdCoO₂를 포함하는 분말을 회수했다.
- [0059] PdCoO₂를 포함하는 분말은, 에탄올로 염화리튬을 제거(에탄올 세정)하고, 또한, 질산(농도 60중량%)으로 미반응 Pd를 제거(산 세정)하여, PdCoO₂의 분말을 얻었다. PdCoO₂의 분말의 회수량은 17.58g이었다. 또, 에탄올 세정에서는, PdCoO₂를 포함하는 분말을 에탄올 중에서 1시간 교반했다. 산 세정에서는, 질산 중에서 4시간 교반했다. PdCoO₂의 분말은, SEM 관찰에 의한 화상상에서의 계측에 있어서 대체로 1μm ~ 50μm 정도에서의 입자경이었다.
- [0060] 다음으로, PdCoO₂의 분말을, 성형형(成形型)에 충전하고, 이를 가압하에서 핫프레스 소결법에 의해 소결하고, 가공 후 원반상의 타겟을 얻었다. 소결 시의 압력(분말에 가하는 압력)은, 50MPa로 했다. 소결 시의 소결로(燒結爐)의 노내 온도는, 700℃에서 60분간 보지했다. 또, 소결로 내는, 진공 분위기로 했다.
- [0061] 다음으로, 상기에서 얻은 원반상의 타겟을 이용하여, RF 스퍼터법에 의해 PdCoO₂의 박막을 형성했다. 타겟은, 스퍼터 장치에서의 사용에 있어서의 핸들링성을 고려하여, 동판(銅板)의 백킹 플레이트(직경 50.8mm, 두께 2mm)에 붙인 상태로 스퍼터 장치의 챔버 내에 투입했다. 박막을 형성하는 기관은, Al₂O₃(0001) 기관(이하, 단순히 기관이라고 함)으로 했다. 스퍼터 시에 있어서의 챔버 내 분위기는 산소와 아르곤의 비가 2대 1이고 150mTorr(챔버 내의 산소 분압은 100mTorr)로 하고, 기관의 온도는 700℃로 했다. 고주파의 출력은 100W, 주파수는 13.56MHz으로 했다. PdCoO₂의 박막의 목표 막두께는 15nm로 했다. 스퍼터법에 의해 형성된 PdCoO₂의 박막은 X선 회절법으로 평가했다. 도 3에는, 스퍼터법에 의한 형성 직후의 박막의 X선 회절 패턴을 나타낸다. 도 3에 대해서는 후술한다.
- [0062] 상기와 같이 하여 PdCoO₂의 박막을 형성한 기관을, 800℃로 온도 조절한 가열로에 투입하고, 대기압하에서 12시간 열처리하고 나서 노외(爐外)로 취출하여, 실시예 1에 따른 팔라듐 코발트 산화물 박막을 제조했다. 이하의 설명에서 단순히 박막이라고 기재하는 경우는, 열처리 후의 박막을 의미한다.
- [0063] 이 박막은, 막두께의 계측을 행하고, 또한, AFM에 의한 표면 평탄성의 관찰, X선 회절법 및 전기 저항률의 평가에 제공했다.
- [0064] 이 박막의 막두께는, 15nm였다. 또, 막두께는, X선 회절법을 이용하여 PdCoO₂(0006) 회절점 근방의 간섭 프린지의 간격을 계측하고, 이에 기초하여 구했다.
- [0065] 이 박막의 AFM에 의한 표면 형상의 관찰 결과(AFM 토포그래피상)는, 상술한 도 1, 도 2에 나타낸 바와 같다. 이 박막에서는, 막 중의 PdCoO₂ 결정의 폭이 약 400nm이다. 또한, 이 박막에서는, 결정의 높이 및 박막 표면의 두께 방향(높이 방향)의 요철차(피크 톱차)가 약 3nm이다. 또, 막 중의 PdCoO₂ 결정은, 삼각 형상으로 되어 있다.
- [0066] 또, 도 1에 나타내는 AFM 토포그래피상은, Hitachi High-Tech Corporation. 제조, AFM5000II형 원자간력 현미경을 이용하여, 다이내믹 포스 모드(DFM)로 촬영한 것이다.

- [0067] 도 4에는, 이 박막의 단면의 HAADF-STEM(High-Angle Annular Dark Field Scanning TEM)상(이하, 단순히 STEM상이라고 함)을 나타내고 있다. 이 STEM상은, FEI사 제조 Titan cubed에 의해, 가속 전압 300kV의 조건으로 촬영한 것이다. 도 4에 나타내는 단면 중의 카본막은, TEM 관찰 시에 박막의 단면을 덮은 것에 유래하는 것이며, 박막 유래는 아니다. 도 4에 나타내는 STEM상 중에서의, PdCo₂ 박막의 단면 부분에는, Pd 원자와 Co 원자가 델라포사이트형 구조로 배열되어 있는 것이 간취(看取)된다. PdCo₂ 박막의 표면(Al₂O₃ 기판에 대항하는 측과는 반대 측의 표면이며, 카본막에 대항하는 측의 표면)에는, 오목부(예를 들면, 도 4 중의 X부)가 간취된다. 이 오목부 등의, 박막의 두께 방향에서의 요철차(예를 들면, X부에서의 오목의 깊이 t)는 4nm를 상당히 밑돈다.
- [0068] 다음으로, 이 박막을 X선 회절법으로 평가했다. 도 5에는, 실시예 1의 박막의 X선 회절 패턴을 나타낸다.
- [0069] 상술한 바와 같이, 도 3에는, 실시예 1에서의, 스퍼터법에 의한 형성 직후의 박막의 X선 회절 패턴을 나타내고 있다. 도 3에 나타내는 바와 같이, 스퍼터법에 의한 형성 직후의 박막의 X선 회절 패턴에는, 도 3 중에서 부호 a부터 부호 g로 가리키는 피크가 관찰되고 있다. 부호 a부터 부호 g로 가리키는 피크는 각각 이 순으로, 부호 a: PdCo₂(0003), 부호 b: 사파이어 기판, 부호 c: PdCo₂(0006), 부호 d: Pd(111), 부호 e: 사파이어 기판, 부호 f: PdCo₂(0009)이다. 또, 이 스퍼터법에 의한 형성 직후의 박막에 있어서, 그 외의 불순물에 관한 피크는 확인할 수 없었다.
- [0070] 도 5에 나타내는 실시예 1의 박막의 X선 회절 패턴에서는, 도 3과 마찬가지로, 부호 a: PdCo₂(0003), 부호 b: 사파이어 기판, 부호 c: PdCo₂(0006), 부호 e: 사파이어 기판, 부호 f: PdCo₂(0009)의 피크가 관찰되었다. 그러나, 도 5에서는, Pd(111)에 대응하는 회절 각도(약 40.1°), 및 Co₃O₄(222)에 대응하는 회절 각도(약 38.6°)에서, 회절 X선의 강도는, 적어도, PdCo₂의 (0006)에 대응하는 회절 X선의 피크의 강도의 1/100 이하이며, 베이스 라인과 구별할 수 없어, 회절 X선의 피크는 인식할 수 없다. 즉, 이 박막 중에는, X선 회절에 의해 검출 가능한 정도에는 금속 팔라듐도 산산화삼코발트도 포함되어 있지 않다고 생각된다. 또, 실시예 1의 박막에 있어서, 그 외의 불순물에 관한 피크는 확인할 수 없었다.
- [0071] 도 6에는, 이 박막의 전기 저항률의 온도 의존성을 나타내는 그래프를 도시하고 있다. 도 6에 나타내는 그래프는, 박막의 온도를 절대온도 2K부터 400K까지 상승시키면서, 각각의 온도에 대응하는 전기 저항률을 측정하여 구한 값이다. 또, 전기 저항률은, 이하와 같이 행했다. 즉, In(인듐) 압착에 의해 Au(금)선으로 배선하여 직류 4단자법으로 시트 저항의 온도 의존성을 측정했다. X선 회절법에 의해 상술한 방법으로 구한 막두께(약 15 nm)로부터 환산하여 체적 저항률($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)을 구했다.
- [0072] 도 6에 나타내는 바와 같이, 실시예 1의 박막에서는, 절대온도 2K 내지 150K에서의 전기 저항률은 $3\mu\Omega\text{cm}$ 이상 $6\mu\Omega\text{cm}$ 이하이다.
- [0073] 또한, 실시예 1의 박막에서는, 절대온도를 T(K), 전기 저항률을 R($\mu\Omega\text{cm}$)로 한 경우, 절대온도 2K 내지 400K에서의 전기 저항률은, 하기 식(1)을 충족시키고 있다.
- [0074]
$$R < 0.025 \times T + 5 \dots (1)$$
- [0075] 이와 같이, 실시예 1의 박막은, 박막화한 상태에 있어서도 전기 저항률이 작고, 높은 전기 전도성을 실현하고 있다. 또, 백금의 전기 저항률은, 절대온도 273K에서 $9.81\mu\Omega\text{cm}$, 절대온도 373K에서 $13.6\mu\Omega\text{cm}$ 인 점에서, 실시예 1의 박막은, 15nm와 같은 20nm 이하의 얇은 막상(膜狀)으로 형성한 경우에도, 단체 금속에 필적하는 높은 전기 전도성을 나타내고 있다고 할 수 있다. 이 때문에, 예를 들면, 산화갈륨 등과 조합한 쇼트키 전극 용도에 극히 적합한 것이라고 생각된다. 실시예 1의 박막에 있어서의 이러한 높은 전기 전도성은, 예를 들면 도 1, 도 2에 나타나는 표면 형상의 관찰 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 박막에서는, 그 박막 중의 PdCo₂ 결정의 입경이 종래 기술에 의해 형성된 PdCo₂ 박막 중의 PdCo₂ 결정의 입경과 비교하여 크고, 이에 따라 입자간의 경계가 작아져 경계간의 저항이 작아지는 점에서 실현된 것이라고 생각된다.
- [0076] 또한, 실시예 1의 박막은, 금속 팔라듐 그 외의 불순물을 포함하지 않는 것으로 되어 있어, 재현성 높게 제조할 수 있다고 생각된다. 또한, 이와 같이 불순물을 포함하지 않는 것인 점에서, 산화갈륨 등과 조합한 쇼트키 전극 용도로 이용한 경우에는, 산화갈륨의 높은 열안정성이나 우수한 화학 내성을 해치는 일 없이, 예를 들면 고출력이 요구되는 용도 등이어도 내열성이나 신뢰성을 실현할 수 있다고 생각된다.
- [0077] 비특허문헌 1 내지 3에 개시되어 있는 펄스 레이저 퇴적법은, 대면적의 박막의 형성에 적합한 것은 아니고, 비

특허문헌 2에서도 지적되고 있는 바와 같이, 펄스 레이저 퇴적법을 이용하여 공업적으로 대면적의 팔라듐 코발트 산화물 박막을 형성하는 것은 곤란하다. 그러나, 상기에서 설명한 본 실시형태에 따른 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법은, PdCoO₂ 박막의 성장에 스퍼터법을 이용하기 때문에 대면적의 팔라듐 코발트 산화물 박막의 형성이 용이하며, 공업적인 생산에 적합한 것으로 되어 있다.

[0078] 또한, 비특허문헌 1 내지 3에 개시되어 있는 펄스 레이저 퇴적법에 의해 팔라듐 코발트 산화물 박막을 형성하는 경우와 비교하면, 본 실시형태에 따른 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법에서는, 비특허문헌 1 내지 3에 개시되어 있는 펄스 레이저 퇴적법과 같이 조성이 서로 다른 2종류의 타겟을 사용할 필요가 없이, 하나의 타겟만을 이용하여 팔라듐 코발트 산화물 박막을 형성할 수 있다. 그 때문에, 실시형태에 따른 제조 방법에서는 박막의 제조가 간편한 것이 된다. 또한, 조성이 서로 다른 2종류의 타겟을 사용하면, 안정적으로 동일한 조성 또는 결정 구조의 팔라듐 코발트 산화물 박막을 형성하는 것이 곤란해진다(즉, 제조상의 재현성이 낮아진다). 그러나, 본 실시형태에 따른 제조 방법에서는 하나의 타겟만을 이용하여 팔라듐 코발트 산화물 박막을 제조할 수 있기 때문에, 안정적으로 동일한 조성 또는 결정 구조의 팔라듐 코발트 산화물 박막을 형성하는 것이 용이하며, 제조상의 재현성을 높이기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0079] 텔라포사이트형 산화물로서의 팔라듐 코발트 산화물, 팔라듐 크롬 산화물, 팔라듐 로듐 산화물 및 백금 코발트 산화물의 벌크 단결정의 특성의 공통성이나, 팔라듐과 백금이나 크롬과 코발트와 로듐과의 특성의 공통성을 고려하면, 상기에서 설명한 실시예에 의해 확인된 팔라듐 코발트 산화물 박막, 팔라듐 코발트 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극 및 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법에 따른 사항은, 팔라듐 코발트 산화물 이외의 팔라듐 크롬 산화물, 팔라듐 로듐 산화물 및 백금 코발트 산화물의 텔라포사이트형 산화물에도 당연히 공통된다고 생각된다.

[0080] 이상과 같이 하여, 팔라듐 코발트 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법 및 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법을 제공할 수 있다.

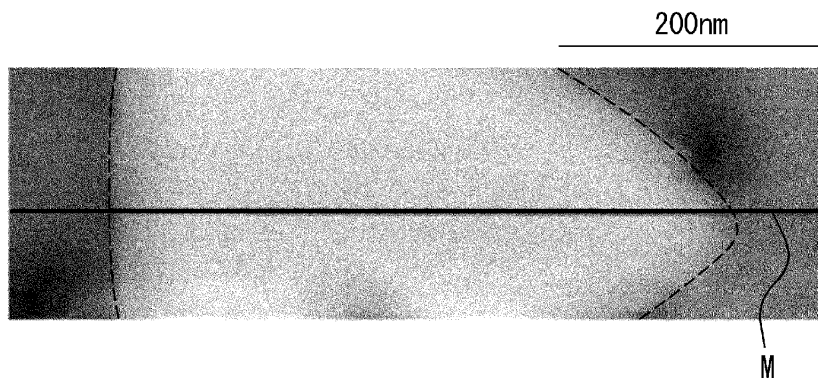
[0081] 또, 본 명세서에서 개시된 실시형태는 예시이며, 본 개시의 실시형태는 이에 한정되지 않고, 본 개시의 목적을 일탈하지 않는 범위 내에서 적절히 개변하는 것이 가능하다.

산업상 이용가능성

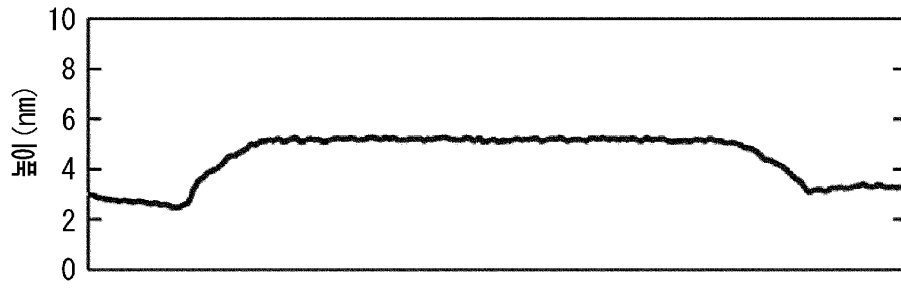
[0082] 본 개시는, 팔라듐 코발트 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막, 텔라포사이트형 산화물 박막을 갖는 쇼트키 전극, 팔라듐 코발트 산화물 박막의 제조 방법 및 텔라포사이트형 산화물 박막의 제조 방법에 적용할 수 있다.

도면

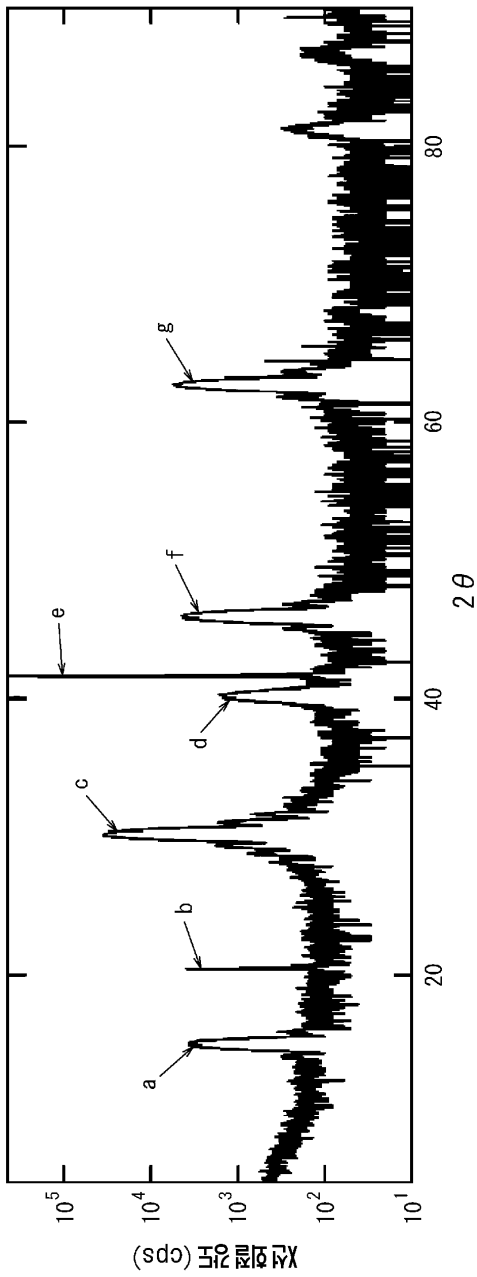
도면1



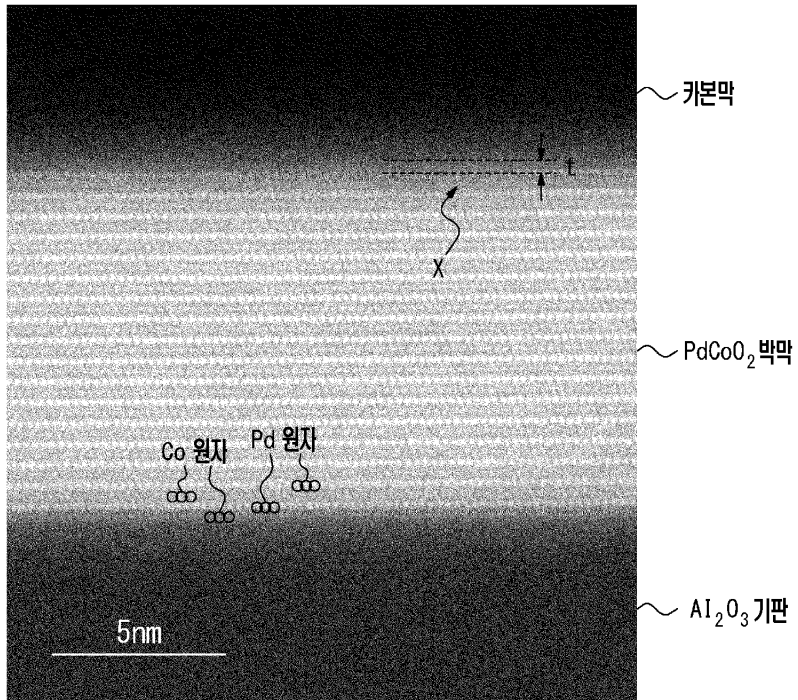
도면2



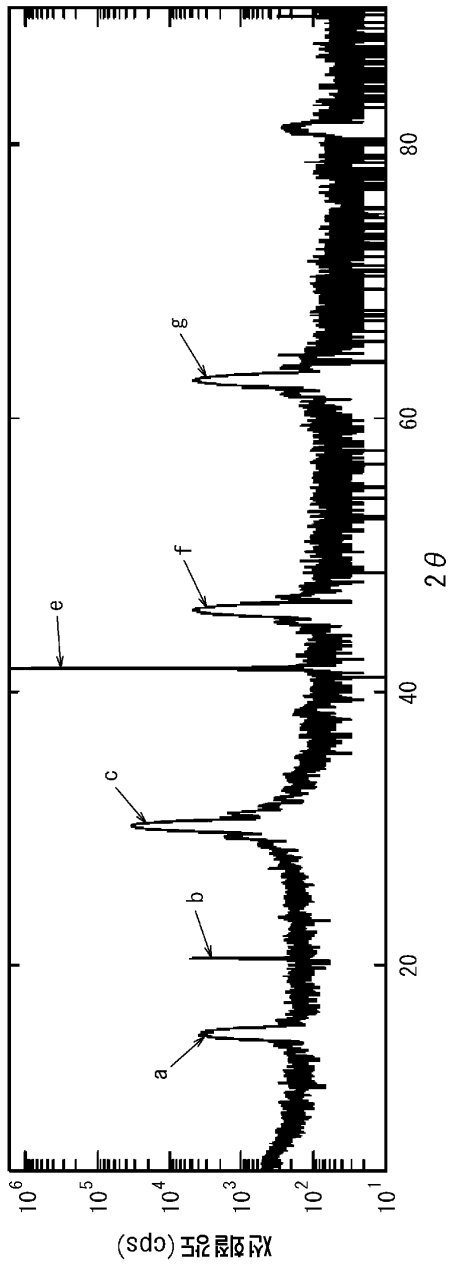
도면3



도면4



도면5



도면6

