(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
2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/092165 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 33/28 (2010.01) *H01L 33/16* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083376

(22) 国際出願日: 2013 年 12 月 12 日(12.12.2013)

(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 2012-273932 2012 年 12 月 14 日(14.12.2012) JP
特願 2013-115752 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(**NGK INSULATORS, LTD.**) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 渡邊　守道(**WATANABE Morimichi**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 今井　克宏(**IMAI Katsuhiro**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 吉川　潤(**YOSHIKAWA Jun**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 七瀧　努(**NANATAKI Tsutomu**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 吉野　隆史(**YOSHINO Takashi**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 武内　幸久(**TAKEUCHI Yukihisa**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 高村　雅晴, 外(**TAKAMURA Masaharu** et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬１丁目４番１号 ユニティフォーラムＩＩ　３階　マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

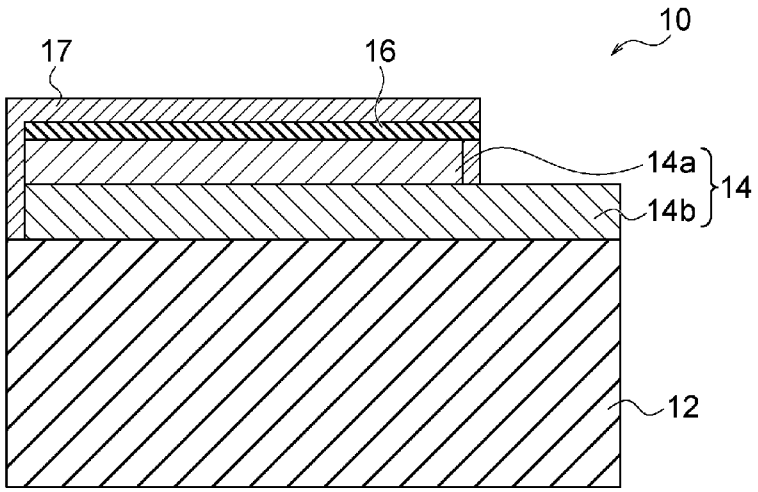
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: SURFACE LIGHT-EMISSION ELEMENT USING ZINC OXIDE SUBSTRATE

(54) 発明の名称 : 酸化亜鉛基板を用いた面発光素子



(57) **Abstract**: Provided is a surface light-emission element provided with: a substrate configured from an oriented polycrystalline zinc-oxide sintered body which is plate-shaped; a light-emission functional layer provided upon the substrate; and an electrode provided upon the light-emission functional layer. According to the present invention, a surface light-emission element exhibiting high light-emission efficiency can be provided at low cost.

(57) 要約:　板状の配向多結晶酸化亜鉛焼結体から構成される基板と、基板上に設けられる発光機能層と、発光機能層上に設けられる電極とを備えた、面発光素子が提供される。本発明によれば、発光効率の高い面発光素子を安価に提供することができる。

WO 2014/092165 A1

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 ： 酸化亜鉛基板を用いた面発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、酸化亜鉛基板を用いた面発光素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、次世代照明として面発光ＥＬ照明が注目されている。面発光ＥＬ照明には、明るさの均一性が高い、薄型で省スペースである、デザイン性が高い、目に優しいといった利点がある。面発光ＥＬ照明は、有機ＥＬを用いたものでは一部製品化されているが、コスト及び耐久性の面で全面的な普及への課題は依然として多い。また、発光ダイオード（ＬＥＤ）を用いる場合は、高価な基板を使用する必要があるため、素子の大面積化が難しいという問題がある。

[0003] 一方、酸化亜鉛（ＺｎＯ）は、安全、安価な化合物半導体であり、化学的にも安定で、透明性にも優れた材料として知られている。主に焼結体、粉末の形態で用いられ、スパッタリングターゲット、バリスタ、ゴムへの添加剤、化粧品などに利用されている。焼結体として用いる場合、その結晶方位を配向させることで特性が変化することが知られており、例えば、特許文献１には、（１０１）結晶配向の配向比率が所定範囲内の結晶配向性酸化亜鉛焼結体がスパッタリングターゲットとして開示されている。

[0004] さらに、酸化亜鉛は発光ダイオード（ＬＥＤ）への応用が検討されており、例えば非特許文献１には、Ｚｎ極性ＺｎＯ単結晶基板上にＮをドープした$Mg_xZn_{1-x}O$膜を形成して作製したＬＥＤにおいて紫外発光を観測したことが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第３１２８８６１号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：K. Nakahara et al., "Nitrogendoped MgxZn1−x0/Zn0 single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes onZn0 substrates", Applied Physics Letters 97, 013501 (2010)

発明の概要

[0007] 本発明者らは、今般、板状の配向多結晶酸化亜鉛焼結体を基板として用いることで、発光効率の高い面発光素子を安価に提供できるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明の目的は、発光効率の高い面発光素子を安価に提供することにある。

[0009] 本発明の一態様によれば、

板状の配向多結晶酸化亜鉛焼結体から構成される基板と、

前記基板上に設けられる発光機能層と、

前記発光機能層上に設けられる電極と、

を備えた、面発光素子が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の面発光素子の一例を示す断面模式図である。

[図2]例２で用いたＡＤ成膜装置を示す断面模式図である。

[図3]例２で用いた加熱装置を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 面発光素子

図１に、本発明の一態様による面発光素子の構成を模式的に示す。図１に示される面発光素子１０は、基板１２と、基板上に設けられる発光機能層１４と、発光機能層上に設けられる電極１６とを備えてなる。

[0012] 基板１２は、板状の配向多結晶酸化亜鉛焼結体から構成される。酸化亜鉛結晶は六方晶ウルツ鉱型構造を有しており、配向多結晶酸化亜鉛焼結体は無数の酸化亜鉛結晶粒子が配向された状態で焼結により互いに結合されてなる固体である。酸化亜鉛結晶粒子は酸化亜鉛を含んで構成される粒子であり、他の元素として、ドーパント及び不可避不純物を含んでいてもよいし、酸化亜鉛及び不可避不純物からなるものであってもよい。そのような他の元素は

六方晶ウルツ鉱型構造のＺｎサイトやＯサイトに置換されていてもよいし、結晶構造を構成しない添加元素として含まれていてもよいし、あるいは粒界に存在するものであってもよい。また、酸化亜鉛焼結体も、酸化亜鉛結晶粒子以外に他の相又は上述したような他の元素を含んでいてもよいが、好ましくは酸化亜鉛結晶粒子及び不可避不純物からなる。もっとも、配向多結晶酸化亜鉛焼結体は、ＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上の結晶と混晶化されたＺｎＯからなるものであってもよく、また、配向多結晶酸化亜鉛焼結体にはｎ型ドーパントがドープされ、それにより基板１２がｎ型酸化亜鉛層として機能するように構成されてもよい。ｎ型ドーパントの好ましい例としては、アルミニウム（ＡｌＩ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（ＩｎＩ）、硼素（Ｂ）フッ素（Ｆ）、塩素（ＣｌＩ）、臭素（Ｂｒ）、ヨウ素（ＩＩ）及びシリコン（ＳｉＩ）からなる群から選択される１種以上が挙げられる。

[0013] いずれにせよ、配向多結晶酸化亜鉛焼結体は、多数の酸化亜鉛単結晶粒子を含んで構成される酸化亜鉛焼結体からなり、多数の単結晶粒子が一定の方向にある程度又は高度に配向したものである。このように配向された多結晶酸化亜鉛焼結体は、酸化亜鉛単結晶よりも高強度で且つ安価であり、それ故、単結晶基板を用いる場合よりも非常に安価でありながら大面積の面発光素子の製造を可能にする。その上、配向多結晶酸化亜鉛焼結体を用いることで高い発光効率も実現可能である。特に、配向された基板１２上に発光機能層１４の構成層をエピタキシャル成長により形成した場合、法線方向に結晶方位が揃った状態が実現されるため、単結晶基板を用いた場合と同等の高い発光効率が得られる。更には、配向多結晶酸化亜鉛焼結体は、粒界の存在に起因して光の透過率が低く、入射光が散乱及び反射し易い。このため、発光機能層１４に対して基板１２と反対側（すなわち電極１６側）に光を取り出す構造の場合、基板１２からの散乱光及び反射光の放出をし易くして発光効率を高めることができる。これらの様々な要因によって、板状の配向多結晶酸化亜鉛焼結体を基板として用いる本発明によれば、発光効率が高く、大面積

の面発光素子を安価に提供することができる。

[0014] 一方、配向していない多結晶酸化亜鉛焼結体を基板に用いた場合、発光機能層１４の構成層を形成する際に、様々な結晶方位の粒子がランダムな方向に結晶成長する。この結果、互いの結晶相が干渉してエピタキシャル成長を阻害し、基板の法線方向に結晶方位が揃った状態を形成することができない。また、面方位によって結晶成長速度が異なるため均質、平坦な発光機能層を形成することができず、良質な発光機能層を形成することが困難である。

[0015] 前述のとおり、配向多結晶酸化亜鉛基板を用いることで単結晶基板を用いる場合よりも安価で大面積の面発光素子の製造が可能となる。従って、基板１２は２５ｃｍ^{2}以上の面積を有するのが好ましく、より好ましくは１００ｃｍ^{2}以上であり、更に好ましくは４００ｃｍ^{2}以上である。別の表現をすれば、基板１２は５×５ｃｍ以上の大きさを有するのが好ましく、より好ましくは１０×１０ｃｍ以上であり、更に好ましくは２０×２０ｃｍ以上である。基板１２は大きければ大きいほど面発光素子として面発光照明等への用途が広がる点で好ましく、その面積ないし大きさに上限は規定されるべきではない。

[0016] 配向多結晶酸化亜鉛焼結体を構成する酸化亜鉛単結晶粒子の平均粒径は、１～１００μｍであるのが好ましく、より好ましくは１０～８０μｍであり、さらに好ましくは２０～５０μｍである。これらの範囲内であると発光効率、機械強度、光散乱性、反射性等に優れる。なお、本発明における焼結体粒子の平均粒径は以下の方法により測定されるものである。すなわち、板状焼結体より、適切なサイズの試料を切り出し、板面と垂直な面を研磨し、濃度０．３Ｍの硝酸にて１０秒間エッチングを行った後、走査電子顕微鏡にて画像を撮影する。視野範囲は、板面に平行及び垂直な直線を引いた場合に、いずれの直線も１０個から３０個の粒子と交わるような直線が引けるような視野範囲とする。板面に平行に引いた３本の直線において、直線が交わる全ての粒子に対し、個々の粒子の内側の線分の長さを平均したものに１．５を乗じた値をa_1とし、同様に、板面に垂直に引いた３本の直線において、直線

が交わる全ての粒子に対し、個々の粒子の内側の線分の長さを平均したものに１．５を乗じた値をa_2とし、（a_1＋a_2）／２を平均粒径とする。

[0017] 配向多結晶酸化亜鉛焼結体の配向面方位は特に限定されるものではなく、（００２）面であってもよいし、（１００）面であってもよいし、他の面であってもよい。配向度については、例えば、基板表面における配向度が５０％以上であるのが好ましく、より好ましくは６５％以上、さらに好ましくは７５％以上である。この配向度は、ＸＲＤ装置（例えば、株式会社リガク製、製品名「ＲＩＮＴ－ＴＴＲ　ＩＩＩ」）を用い、板状酸化亜鉛の表面に対してＸ線を照射したときのＸＲＤプロファイルを測定し、以下の式により算出することにより得られるものである。

[数1]

$$F_{(hkl)}=\frac{p-p_0}{1-p_0}\times 100$$

$$p_0=\frac{I_0(hkl)}{I_0(100)+I_0(002)+I_0(101)+I_0(102)}$$

$$p=\frac{I_s(hkl)}{I_s(100)+I_s(002)+I_s(101)+I_s(102)}$$

（$F_{(hkl)}$は（ｈｋｌ）面の配向度、I_0（ｈｋｌ）はＩＣＤＤ　Ｎｏ．３６１４５１における（ｈｋｌ）面の回折強度（積分値）、I_0（１００）、I_0（００２）、I_0（１０１）、I_0（１０２）はＩＣＤＤ　Ｎｏ．３６１４５１における（１００）面、（００２）面、（１０１）面、（１０２）面の回折強度（積分値）、I_s（ｈｋｌ）は試料における（ｈｋｌ）面の回折強度（積分値）、I_s（１００）、I_s（００２）、I_s（１０１）、I_s（１０２）は試料における（１００）面、（００２）面、（１０１）面、（１０２）面の回折強度（積分値））

[0018] 発光機能層１４が基板上に設けられる。発光機能層１４は、発光素子における発光機能を担う層であればよく、基板１２の構成材料である配向多結晶酸化亜鉛焼結体上で所望の発光機能を確保できるかぎり、発光素子の種類や方式は限定されない。従って、発光機能層１２は青色、赤色等の可視光を放出するものであってもよいし、可視光を伴わずに又は可視光と共に紫外光を発光するものであってもよい。この点、図１に示される発光機能層１４は紫

外光を発光するものとして構成されているため、蛍光体層１７を別途設けて紫外光を可視光に変換する構成とされている。発光機能層１４は、ｐ－ｎ接合を利用した発光素子の少なくとも一部を構成するのが好ましく、このｐ－ｎ接合はｐ型層とｎ型層の間に発光層を含んでいても良い。また、ｐ型層－発光層－ｎ型層の一形態として、発光層の厚みを薄くした量子井戸構造を採りうる。ｐ－ｎ接合の場合にはｐ型層、ｎ型層及び（発光層を含む場合には）発光層の各層をいずれも酸化亜鉛系の材料で構成することができ、同じく酸化亜鉛で構成される基板との間で配向ないし結晶方位を整合させやすく、それにより発光効率を高めることができる。

[0019] 発光機能層１４は、ｐ型ドーパントがドープされたＺｎＯからなるｐ型酸化亜鉛層１４ａを少なくとも含むのが好ましい。これにより、ｎ型酸化亜鉛層１４ｂとの組み合わせによりｐ－ｎ接合による発光素子を構成しうる一方、ｎ型酸化亜鉛層１４ｂを有しない構成を採用した場合であっても、基板１２をｎ型酸化亜鉛層として機能しうるように構成することで、基板１２との組み合わせによりｐ－ｎ接合による発光素子を構成可能である。ｐ型ドーパントの好ましい例としては、窒素（Ｎ）、リン（Ｐ）、砒素（Ａｓ）カーボン（Ｃ）リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、銀（Ａｇ）及び銅（Ｃｕ）からなる群から選択される１種以上が挙げられる。また、ｐ型酸化亜鉛層は、ＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上の結晶と混晶化されたＺｎＯからなるものであってもよく、この混晶化されたＺｎＯにｐ型ドーパントがドープされていてもよい。例えば、ＺｎＯとＭｇＯの混晶である$Mg_xZn_{1-x}O$（０．１≦ｘ≦０．４）にＮをドープした化合物が特に好ましい。ＺｎＯをＭｇＯと混晶化することでバンドギャップが広がり、発光波長を高エネルギー側にシフトさせることができる。また、ＺｎＯをＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＴｅ又はＺｎＳｅとの混晶としてもよく、これによりバンドギャップが狭まり、発光波長を低エネルギー側にシフトさせることができる。

[0020] 前述のとおり、発光機能層１４は、ｐ型酸化亜鉛層１４ａと基板１２との

間に、ｎ型ドーパントがドープされたｎ型酸化亜鉛層１４ｂを更に備えてもよい。ｎ型ドーパントの好ましい例としては、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、硼素（Ｂ）フッ素（Ｆ）、塩素（Ｃｌ）、臭素（Ｂｒ）、ヨウ素（Ｉ）及びシリコン（Ｓｉ）からなる群から選択される１種以上が挙げられる。また、ｎ型酸化亜鉛層は、ＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上の結晶と混晶化されたＺｎＯからなるものであってもよく、この混晶化されたＺｎＯにｎ型ドーパントがドープされていてもよい。例えば、ＺｎＯとＭｇＯの混晶である$Mg_xZn_{1-x}O$（０．１≦ｘ≦０．４）にＡｌ又はＧａをドープした化合物が特に好ましい。もっとも、前述したように、基板１２がｎ型酸化亜鉛層として機能するように構成されている場合には、ｎ型酸化亜鉛層１４ｂは省略可能である。

[0021] 発光機能層１４は、ｐ型酸化亜鉛層１４ａとｎ型酸化亜鉛層１４ｂとの間に、ｐ型酸化亜鉛層１４ａ及びｎ型酸化亜鉛層１４ｂのいずれよりもバンドギャップが小さいＺｎＯ、又はＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上とＺｎＯとの混晶からなり、且つ、ｐ型ドーパント及びｎ型ドーパントを含まない発光層を少なくとも有してもよい。この発光層を薄くした構成はｐ－ｎ接合の一態様である量子井戸構造の発光素子に相当し、発光効率をより一層高めることができる。もっとも、ｎ型酸化亜鉛層１４ｂを省略してｎ型酸化亜鉛基板を用いる場合には、発光機能層１４は、ｐ型酸化亜鉛層１４ａと配向多結晶酸化亜鉛焼結体１２との間に、ｐ型酸化亜鉛層１４ａ及び配向多結晶酸化亜鉛焼結体１２のいずれよりもバンドギャップが小さいＺｎＯ、又はＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上とＺｎＯとの混晶からなり、且つ、ｐ型ドーパント及びｎ型ドーパントを含まない発光層を少なくとも有するように構成すればよい。

[0022] 発光機能層１４は、配向多結晶酸化亜鉛焼結体の配向性に倣ってエピタキシャル成長した構造を有し、それにより法線方向に揃った結晶方位を有する

のが特に好ましい。基板１２の構成材料である多結晶酸化亜鉛焼結体が配向していることで、発光機能層１４の結晶方位もそれに倣って成長するため方位が一定になり、多結晶の発光機能層であっても単結晶に近い優れた発光特性を得ることができる。このような構造を有する発光機能層１４の成膜方法は、基板の配向性に倣った成長を促す方法であれば特に限定されないが、スパッタリング法、分子線エピタキシー法（ＭＢＥ）、固体エピタキシャル成長法等が好ましく例示される。固体エピタキシャル成長法は、例えば、基板上にエアロゾルデポジション法（ＡＤ法）により成膜しておき、被膜加熱により単結晶化することにより好ましく行うことができる。このように多結晶酸化亜鉛焼結体の焼結粒径に揃って機能層を成長させるため、法線方向は単一方位（単結晶）に揃い、且つ、ｘ－ｙ方向に粒界が存在する柱状構造の集合体のような構造となる。この場合、発光機能層がｘ－ｙ方向に粒界を持つため、水平方向の光は粒界で散乱及び反射され、結果として法線方向の光が高強度となる。その結果、光の指向性が高まり、更なる高強度及び高効率が得られる。

[0023] 発光機能層１４が紫外光を放出可能なものである場合には、紫外光を可視光に変換するための蛍光体層１７を、電極１６の外側に更に備えてなるのが好ましい。蛍光体層１７は紫外線を可視光に変換可能な公知の蛍光成分を含む層であればよく特に限定されない。例えば、紫外光により励起されて青色光を発光する蛍光成分、紫外光により励起されて青～緑色光を発光する蛍光成分、紫外光により励起されて赤色光を発光する蛍光成分とを混在させて、混合色として白色光を得るような構成とするのが好ましい。そのような蛍光成分の好ましい組み合わせとしては、$(Ca, Sr)_5(PO_4)_3Cl$：Ｅｕ、ＢａＭｇＡｌ$_{10}O_{17}$：Ｅｕ、及びＭｎ、Y_2O_3S：Ｅｕが挙げられ、これらの成分をシリコーン樹脂等の樹脂中に分散させて蛍光体層１７を形成するのが好ましい。このような蛍光成分は上記例示物質に限されるものではなく、他の紫外光励起蛍光体、例えばイットリウム・アルミニウム・ガーネット（ＹＡＧ）やシリケート系蛍光体、酸窒化物系蛍光体等の組み合わせでもよ

い。

[0024] また、発光機能層１４が青色光を放出可能なものである場合には、青色光を黄色光に変換するための蛍光体層１７を電極１６の外側に更に備えてなるのが好ましい。蛍光体層１７は青色光を黄色光に変換可能な公知の蛍光成分を含む層であればよく特に限定されない。例えばＹＡＧなどの黄色発光する蛍光体との組み合わせたものとしてもよい。このようにすることで、蛍光体層を透過した青色発光と蛍光体からの黄色発光は補色関係にあるため、擬似的な白色光源とすることができる。なお、蛍光体層１７は、青色を黄色に変換する蛍光成分と、紫外光を可視光に変換するための蛍光成分との両方を備えることで、紫外光の可視光への変換と青色光の黄色光への変換との両方を行う構成としてもよい。

[0025] 電極１６は発光機能層１４上に設けられる。電極１６は公知の電極材料で構成すればよいが、ＩＴＯ等の透明導電膜、又は格子構造若しくはモスアイ構造等の開口率が高い金属電極とすれば、発光機能層１４で発生した光の取り出し効率を上げられる点で好ましい。

[0026] 図１において基板１２は対向電極として機能するように構成されているが、そうでない場合には、基板１２の発光機能層１４と反対側に対向電極を別途設ければよい。また、基板１２が十分な導電性を持たない場合は発光機能層１４中に含まれるｎ型層を電極としてもよいし、ｎ型層に電極を設置してもよい。

[0027] 配向多結晶酸化亜鉛焼結体の製造方法

基板１２として用いる配向多結晶酸化亜鉛焼結体は、以下に説明するように、原料に板状酸化亜鉛粉末を用いて成形及び焼結を行うことにより製造することができる。

[0028] （１）板状酸化亜鉛粉末の作製

原料となる板状酸化亜鉛粉末は、後述する成形及び焼成工程によって配向焼結体が得られる限り、いかなる方法により製造されたものであってもよい。例えば（１０１）面配向焼結体を得るには、特許文献１に記載される方法

に従って製造した板状酸化亜鉛粉末を原料として用いればよい。

[0029] 本発明の好ましい態様によれば、（００２）面配向焼結体を得るには、以下の製法を持って製造した板状酸化亜鉛粉末を原料として用いればよい。該板状酸化亜鉛粉末は、亜鉛イオン含有原料溶液を用いて溶液法により酸化亜鉛前駆体板状粒子を生成させる工程と、前駆体板状粒子を１５０℃／ｈ以下の昇温速度で仮焼温度まで昇温させて仮焼し、複数の酸化亜鉛板状粒子からなる酸化亜鉛粉末を生成させる工程とを有する方法により作製することができる。

[0030] （００２）面配向焼結体を得るための板状酸化亜鉛粉末の製造方法においては、まず、亜鉛イオン含有原料溶液を用いて溶液法により酸化亜鉛前駆体板状粒子を生成させる。亜鉛イオン供給源の例としては、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等の有機酸塩、亜鉛アルコキシド等が挙げられるが、硫酸亜鉛が後述する硫酸イオンも供給できる点で好ましい。溶液法による酸化亜鉛前駆体板状粒子の生成手法は特に限定されず公知の手法に従って行うことができる。

[0031] 原料溶液は水溶性有機物質及び硫酸イオンを含むのが多孔質として比表面積を大きくできる点で好ましい。水溶性有機物質の例としてはアルコール類、ポリオール類、ケトン類、ポリエーテル類、エステル類、カルボン酸類、ポリカルボン酸類、セルロース類、糖類、スルホン酸類、アミノ酸類、及びアミン類が挙げられ、より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、グルセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコール、フェノール、カテコール、クレゾール等の芳香族アルコール、フルフリルアコール等の複素環を有するアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ポリオキシアルキレンエーテル、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等のエーテルあるいはポリエーテル類、酢酸エ

チル、アセト酢酸エチル、グリシンエチルエステル等のエステル類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、酪酸、蓚酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、サリチル酸、安息香酸、アクリル酸、マレイン酸、グリセリン酸、エレオステアリン酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸－マレイン酸コポリマー等のカルボン酸、ポリカルボン酸、あるいはヒドロキシカルボン酸やその塩類、カルボキシメチルセルロース類、グルコース、ガラクトース等の単糖類、蔗糖、ラクトース、アミロース、キチン、セルロース等の多糖類、アルキルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、アルキルスルホン酸、α－オレフィンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルスルホン酸、リグニンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸類やその塩類、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン等のアミノ酸、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ブタノールアミン等のヒドロキシアミン類、トリメチルアミノエチルアルキルアミド、アルキルピリジニウム硫酸塩、アルキルトリメチルアンモニウムハロゲン化物、アルキルベタイン、アルキルジエチレントリアミノ酢酸等が挙げられる。これらの水溶性有機物質の中でも、水酸基、カルボキシル基、アミノ基のうち少なくとも一種の官能基を有するものが好ましく、水酸基とカルボキシル基を有するヒドロキシカルボン酸やその塩類が特に好ましく、例えばグルコン酸ナトリウム、酒石酸等が挙げられる。水溶性有機物質は、後述するアンモニア水が添加された原料溶液中に約０．００１重量％～約１０重量％の範囲で共存させるのが好ましい。好ましい硫酸イオン供給源は、上述したとおり硫酸亜鉛である。原料溶液は前述したドーパント等の添加物質を更に含むものであってもよい。

[0032] このとき、原料溶液は７０～１００℃の前駆反応温度に加熱されるのが好ましく、より好ましくは８０～１００℃である。また、この加熱後又はその間に原料溶液にアンモニア水が添加されるのが好ましく、アンモニア水が添加された原料溶液が７０～１００℃で０．５～１０時間保持されるのが好ましく、より好ましくは８０～１００℃で２～８時間である。

[0033] 次に、前駆体板状粒子を１５０℃／ｈ以下の昇温速度で仮焼温度まで昇温させて仮焼し、複数の酸化亜鉛板状粒子からなる酸化亜鉛粉末を生成させる。昇温速度を１５０℃／ｈ以下と遅くすることで、前駆物質から酸化亜鉛に変化する際に前駆物質の結晶面が酸化亜鉛に引き継がれ易くなり、成形体における板状粒子の配向度が向上するものと考えられる。また、一次粒子同士の連結性が増大して板状粒子が崩れにくくなるとも考えられる。好ましい昇温速度は１２０℃／ｈ以下であり、より好ましくは１００℃／ｈ以下であり、更に好ましくは５０℃／ｈ以下であり、特に好ましくは３０℃／ｈ以下であり、最も好ましくは１５℃／ｈ以下である。仮焼前に、酸化亜鉛前駆体粒子は洗浄、濾過及び乾燥されるのが好ましい。仮焼温度は水酸化亜鉛等の前駆化合物が酸化亜鉛に変化できる温度であれば特に限定されないが、好ましくは８００～１１００℃、より好ましくは８５０～１０００℃であり、このような仮焼温度で前駆体板状粒子が好ましくは０～３時間、より好ましくは０～１時間保持される。このような温度保持条件であると水酸化亜鉛等の前駆化合物を酸化亜鉛により確実に変化させることができる。このような仮焼工程により、前駆体板状粒子が多くの気孔を有する板状酸化亜鉛粒子に変化する。

[0034] 所望により、酸化亜鉛粉末には添加物質を混合してもよい。そのような添加物質としては、第二成分として、成形体の用途や仕様に応じた所望の特性（例えば導電性や絶縁性）を付与する種々の添加剤や前述したようなドーパントであることができる。これらのドーパント元素はこれらの元素を含む化合物又はイオンの形態で酸化亜鉛粉末に添加すればよい。添加物質の添加方法は特に限定されないが、酸化亜鉛粉末の微細気孔の内部にまで添加物質を行き渡らせるため、（１）添加物質をナノ粒子等の微細粉末の形態で酸化亜鉛粉末に添加する方法、（２）添加物質を溶媒に溶解させた後に酸化亜鉛粉末を添加し、この溶液を乾燥する方法等が好ましく例示される。

[0035] 本発明の別の好ましい態様によれば、（１００）面配向焼結体を得るには、以下の製法を持って製造した板状酸化亜鉛粉末を原料として用いればよい

。該板状酸化亜鉛粉末は、亜鉛塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて６０～９５℃で２～１０時間攪拌することにより沈殿物を析出させ、この沈殿物を洗浄及び乾燥し、さらに粉砕することにより得ることができる。亜鉛塩水溶液は、亜鉛イオンを含む水溶液であればよく、好ましくは、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等の亜鉛塩の水溶液である。アルカリ水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液であるのが好ましい。亜鉛塩水溶液及びアルカリ水溶液の濃度及び混合比は特に限定されないが、モル濃度が同じ亜鉛塩水溶液及びアルカリ水溶液を同じ体積比で混合するのが好ましい。沈殿物の洗浄はイオン交換水で複数回行うのが好ましい。洗浄された沈殿物の乾燥は１００～３００℃で行われるのが好ましい。乾燥された沈殿物は板状の酸化亜鉛一次粒子が凝集した球状の二次粒子であるため、粉砕工程に付されるのが好ましい。この粉砕は、洗浄された沈殿物にエタノール等の溶媒を加えてボールミルで１～１０時間行うのが好ましい。この粉砕によって、一次粒子としての板状酸化亜鉛粉末が得られる。こうして得られる板状酸化亜鉛粉末は、好ましくは０．１～１．０μｍであり、より好ましくは０．３～０．８μｍの体積基準Ｄ５０平均粒径を有する。この体積基準Ｄ５０平均粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置によって測定することができる。

[0036] （２）成形及び焼成工程

上記の方法で製造した板状酸化亜鉛粉末をせん断力を用いた手法により配向させ、配向成形体とする。このとき、板状酸化亜鉛粉末に、ドーパント用の金属酸化物粉末（例えばα－Al_2O_3粉末）等の他の元素又は成分を添加してもよい。せん断力を用いた手法の好ましい例としては、テープ成形、押出し成形、ドクターブレード法、及びこれらの任意の組合せが挙げられる。せん断力を用いた配向手法は、上記例示したいずれの手法においても、板状酸化亜鉛粉末にバインダー、可塑剤、分散剤、分散媒等の添加物を適宜加えてスラリー化し、このスラリーをスリット状の細い吐出口を通過させることにより、基板上にシート状に吐出及び成形するのが好ましい。吐出口のスリット幅は１０～４００μｍとするのが好ましい。なお、分散媒の量はスラリ

一粘度が５０００～１０００００ｃＰとなるような量にするのが好ましく、より好ましくは２００００～６００００ｃＰである。シート状に成形した配向成形体の厚さは５～５００μｍであるのが好ましく、より好ましくは１０～２００μｍである。このシート状に成形した配向成形体を多数枚積み重ねて、所望の厚さを有する前駆積層体とし、この前駆積層体にプレス成形を施すのが好ましい。このプレス成形は前駆積層体を真空パック等で包装して、５０～９５℃の温水中で１０～２０００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力で静水圧プレスにより好ましく行うことができる。また、押出し成形を用いる場合には、金型内の流路の設計により、金型内で細い吐出口を通過した後、シート状の成形体が金型内で一体化され、積層された状態で成形体が排出されるようにしても良い。得られた成形体には公知の条件に従い脱脂を施すのが好ましい。

[0037] 上記のようにして得られた配向成形体は１０００～１５００℃、好ましくは１１００～１４００℃の焼成温度で焼成されて、酸化亜鉛結晶粒子を配向して含んでなる酸化亜鉛焼結体を形成する。上記焼成温度での焼成時間は特に限定されないが、好ましくは１～１０時間であり、より好ましくは２～５時間である。こうして得られた酸化亜鉛焼結体は、前述した原料となる板状酸化亜鉛粉末の種類により（１０１）面、（１００）面、（００２）面等に配向した配向焼結体となる。その配向度は高いものであり、好ましくは基板表面における配向度が５０％以上であり、より好ましくは６５％以上、さらに好ましくは７５％以上である。

実施例

[0038] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0039] 例１

ノンドープＺｎＯ配向焼結体基板を用いて、ｐ－ｎ接合による発光機能層を備えた面発光素子を以下のようにして作製した。

[0040] （１）ノンドープＺｎＯ配向焼結体基板の作製及び評価

（１ａ）板状酸化亜鉛粉末の作製

ノンドープの（００２）面配向ＺｎＯ粉末を次のようにして作製した。硫

酸亜鉛七水和物（高純度化学研究所製）１７３重量部とグルコン酸ナトリウム（和光純薬工業製）０．４５重量部をイオン交換水３００重量部に溶解した。こうして得られた溶液をビーカーに入れ、マグネットスターラーで攪拌しながら９０℃に加熱して溶解させた。この溶液を９０℃に保持し、攪拌しながら２５％アンモニウム水４９重量部をマイクロチューブポンプで滴下した。滴下終了後、９０℃で攪拌しながら４時間保持した後、溶液を多量のイオン交換水に投入し、静置した。容器の底部に堆積した沈殿物をろ過により分離し、更にイオン交換水による洗浄を３回行い、乾燥して白色粉末状の酸化亜鉛前駆物質を得た。得られた酸化亜鉛前駆物質をジルコニア製のセッターに載置し、電気炉にて大気中で仮焼することにより、酸化亜鉛板状多孔質粉末を得た。仮焼時の温度スケジュールは、室温から９００℃まで昇温速度１００℃／ｈにて昇温した後、９００℃で３０分間保持し、自然放冷とした。

[0041] （１ｂ）成形及び焼成工程

得られた酸化亜鉛板状粒子１００重量部に対し、バインダー（ポリビニルブチラール：品番ＢＭ－２、積水化学工業株式会社製）１５重量部と、可塑剤（ＤＯＰ：ジ（２－エチルヘキシル）フタレート、黒金化成株式会社製）１０重量部と、分散剤（製品名レオドールＳＰ－Ｏ３０、花王株式会社製）３重量部と、分散媒（２－エチルヘキサノール）とを混合した。分散媒の量はスラリー粘度が１００００ｃＰとなるように調整した。こうして調製されたスラリーを、ドクターブレード法により、ＰＥＴフィルムの上に、乾燥後の厚さが２０μｍとなるようにシート状に成形した。得られたテープを２０×２０ｃｍのシートに切断し、５００枚の切断テープ片を積層し、厚さ１０ｍｍのアルミニウム板の上に載置した後、真空パックを行った。この真空パックを８５℃の温水中で、１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力にて静水圧プレスを行い、板状の成形体を作製した。得られた成形体を脱脂炉中に配置し、６００℃で２０時間の条件で脱脂を行った。得られた脱脂体を窒素中、１４００℃で５時間の条件で常圧焼成して、板状のＺｎＯ配向焼結体基板を作製した。

[0042] （１ｃ）焼結体基板の評価

得られたＺｎＯ焼結体基板について以下の評価を行った。

[0043] （配向度の評価）

得られた焼結体の（００２）配向度$F_{(002)}$をＸＲＤにより測定した。この測定は、ＸＲＤ装置（株式会社リガク製、製品名「ＲＩＮＴ－ＴＴＲ　ＩＩＩ」）を用い、板状酸化亜鉛の表面に対してＸ線を照射したときのＸＲＤプロファイルを測定し、以下の式によって評価した。

[数2]

$$F_{(002)}=\frac{p-p_0}{1-p_0}\times 100$$

$$p_0=\frac{I_0(002)}{I_0(100)+I_0(002)+I_0(101)+I_0(102)}$$

$$p=\frac{I_s(002)}{I_s(100)+I_s(002)+I_s(101)+I_s(102)}$$

（$F_{(002)}$は（００２）面の配向度、I_0（００２）、I_0（１００）、I_0（１０１）I_0（１０２）はＩＣＤＤ　Ｎｏ．３６１４５１における（００２）面、（１００）面、（１０１）面、（１０２）面の回折強度（積分値）、I_s（００２）、I_s（１００）、I_s（１０１）I_s（１０２）は試料における（００２）面、（１００）面、（１０１）面、（１０２）面の回折強度（積分値））

[0044] （焼結粒子の平均粒径の評価）

焼結体粒子の平均粒径を以下の方法により測定した。得られた板状焼結体より、５×５×３ｍｍの試料を切り出し、板面と垂直な面を研磨し、濃度０．３Ｍの硝酸にて１０秒間エッチングを行った後、走査電子顕微鏡にて画像を撮影した。視野範囲は、板面に平行及び垂直な直線を引いた場合に、いずれの直線も１０個から３０個の粒子と交わるような直線が引けるような視野範囲とした。板面に平行に引いた３本の直線において、直線が交わる全ての粒子に対し、個々の粒子の内側の線分の長さを平均したものに１．５を乗じた値をa_1とし、同様に、板面に垂直に引いた３本の直線において、直線が交わる全ての粒子に対し、個々の粒子の内側の線分の長さを平均したものに１．５を乗じた値をa_2とし、（a_1＋a_2）／２を平均粒径とした。

[0045] （体積抵抗率の評価）

抵抗率計（三菱化学株式会社製、ロレスタＡＸ　ＭＣＰ－Ｔ３７０型）を用い、板状焼結体板面の中心部近傍にて四探針法により、焼結体の体積抵抗率を測定した。

[0046] その結果、焼結体基板の（００２）配向度は８０％であり、焼結粒子の平均粒径は３８μｍであり、体積抵抗率は１×１０$^{-1}$Ω・ｃｍであった。

[0047] （２）面発光素子の作製及び評価

上記得られたＺｎＯ配向焼結体基板上に、発光機能層１４、電極１６、及び蛍光体層１７を形成し、図１に示される面発光素子１０を作製した。各層の形成方法は以下のとおりとした。

[0048] （２ａ）スパッタリングによるｎ型ＺｎＯ層の成膜

ＲＦマグネトロンスパッタ装置にて、ＺｎＯ配向焼結体基板１２上にｎ型ＺｎＯ層１４ｂを１００ｎｍ成膜した。成膜にはＡｌが２重量部添加されたＺｎＯターゲットを使用し、成膜条件は純Ａｒ雰囲気、圧力０．５Ｐａ、投入電力１５０Ｗ、成膜時間５分間とした。

[0049] （２ｂ）ＭＢＥによるｐ型ＺｎＯ層の成膜

ＲＳ－ＭＢＥ（ラジカルソース分子線成長）装置を用いて、ｎ型ＺｎＯ層１４ｂ上にＮドープしたＺｎＯからなるｐ型ＺｎＯ層１４ａを積層した。金属材料である亜鉛（Ｚｎ）をクヌーセンセルで照射し、基板に供給した。ガス材料である酸素（Ｏ）と窒素（Ｎ）は、ＲＦラジカル発生装置にてそれぞれO_2ガス及びＮＯガスを原料とし、酸素ラジカル（Ｏ＊と表記する）及び窒素ラジカル（Ｎ＊と表記する）として供給した。各種原料の純度はＺｎが７Ｎ、O_2が６Ｎ、ＮＯガスは５Ｎのものを用いた。基板は抵抗加熱ヒータを用いて７００℃に加熱し、膜中の窒素濃度が１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$となるように各種ガスソースのフラックスを制御しながら厚さ１００ｎｍのＮドープＺｎＯ層を成膜した。

[0050] （２ｃ）電極の成膜

ｐ型ＺｎＯ層１４ａ上に、Ａｕを電子ビーム蒸着法にて３０ｎｍ成膜して

電極１６とした。本例の電極はＡｕ薄膜としたが、発光強度を高めるためＡｕ薄膜の代わりに格子状など開口率が高い電極やＩＴＯなどの透明導電膜を用いてもよい。

[0051] （２ｄ）蛍光体の成膜

電極１６上に、蛍光体層１７を形成すべく、蛍光成分として（Ｃａ，Ｓｒ）$_5$（PO_4）$_3$Ｃｌ：Ｅｕ、ＢａＭｇＡｌ$_{10}O_{17}$：Ｅｕ，Ｍｎ、Y_2O_3S：Ｅｕを分散含有させたシリコーン樹脂を約５μｍ塗布した。これらの各蛍光体はそれぞれ紫外光により励起されて青色光、青～緑色光、赤色光を発光し、混合色として白色光を得ることができる。

[0052] （２ｅ）発光素子の評価

ｎ型ＺｎＯ単結晶膜と電極間に通電し、Ｉ－Ｖ測定を行ったところ、整流性が確認され、ＺｎＯ：Ｎ単結晶膜がｐ型ＺｎＯ層として機能していること、及び良質なｐ－ｎ接合が形成されたことが確認できた。また、通電によって蛍光体からの白色発光が確認され、蛍光体層を除去して発光波長を測定したところ、約３７５ｎｍの紫外発光が観測された。これらの結果から、ｐ－ｎ接合部からの紫外光が蛍光体層にて可視光に変換されたことが確認された。

[0053] 例２

Ａｌドープされたｎ型ＺｎＯ配向焼結体基板を用いて、ｐ－ｎ接合を用いた発光機能層を備えた面発光素子を以下のようにして作製した。なお、本例では、基板自身がＡｌドーピングによってｎ型半導体となって十分に低抵抗なため、例１とは異なり、ｎ型層の成膜を省略した。

[0054] （１）ＡｌドープされたＺｎＯ配向焼結体基板の作製及び評価

（１ａ）原料粉末の作製

Ａｌドープされた（００２）面配向ＺｎＯ粉末を次のようにして作製した。塩化アルミニウム六水和物（高純度化学研究所製）８．８重量部をエタノール２００重量部に投入して溶解させた。その後、例１で作製した酸化亜鉛板状粒子に上記の溶液を亜鉛：アルミニウム＝０．２：１００（原子比）と

なるように投入し、ロータリーエバポレーターを用いて乾燥することにより、アルミニウム成分が均一に分散した酸化亜鉛板状粒子を作製した。

[0055] （１ｂ）成形及び焼成

例１の（１ｂ）と同様にして、板状のＺｎＯ配向焼結体基板を作製した。

[0056] （１ｃ）焼結体基板の評価

例１の（１ｃ）と同様にして、得られたＺｎＯ焼結体基板の評価を行った。その結果、焼結体基板の（００２）配向度は８０％であり、焼結粒子の平均粒径は３５μｍであり、体積抵抗率は８×１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

[0057] （２）面発光素子の作製及び評価

上記得られたＺｎＯ配向焼結体基板上に、発光機能層、電極、及び蛍光体層を形成し、ｎ型ＺｎＯ層が無いこと以外は図１に示されるもの同様の構成を有する面発光素子を作製した。すなわち、本例では基板自身がＡｌドーピングによってｎ型半導体となり、十分に低抵抗なことから、ｎ型ＺｎＯ層の成膜を省略した。各層の形成方法は以下のとおりとした。

[0058] （２ａ）固相エピタキシャル成長によるｐ型ＺｎＯ層の成膜

市販のＮドープしたｐ型ＺｎＯ粉末（古河電子製）を成膜原料として、ＺｎＯ配向焼結体基板上にｐ型ＺｎＯ膜をエアロゾルデポジション法（以下、ＡＤという）により堆積させた。ＡＤ成膜は図２に示す成膜装置１２０を使用した。この成膜装置１２０は、原料成分を含む原料粉末のエアロゾルを生成するエアロゾル生成部１２２と、成膜粉を種基板１２１に噴射して原料成分を含む膜を形成する成膜部１３０とを備えている。

[0059] エアロゾル生成部１２２は、成膜粉１１２を収容しガスボンベ（図示せず）からのキャリアガス１１１の供給を受けてエアロゾルを生成するエアロゾル生成室１２３と、生成したエアロゾルを成膜部１３０へ供給する原料供給管１２４と、エアロゾル生成室１２３及びその中のエアロゾルに１０～１００Ｈｚの振動数で振動を付与する加振器１２５とを備えている。成膜部１３０は、種基板１２１にエアロゾルを噴射する成膜チャンバ１３２と、成膜チャンバ１３２の内部に配設され種基板１２１を固定する種基板ホルダ１３４

と、種基板ホルダ１３４をＸ軸－Ｙ軸方向に移動するＸ－Ｙステージ１３３とを備えている。また、成膜部１３０は、先端にスリット１３７が形成されエアロゾルを種基板１２１へ噴射する噴射ノズル１３６と、成膜チャンバ１３２を減圧する真空ポンプ１３８とを備えている。

[0060] 成膜装置１２０においては、窒素（N_2）ガスを１０Ｌ／分の流量にてキャリアガス１１１として流し、エアロゾル生成室１２３の圧力は５０ｋＰａとし、成膜チャンバ１３２内の圧力は０．１ｋＰａ以下とし、成膜用粉体の噴射ノズル１３６に備えられたスリット１３７の開口サイズは１０ｍｍ×０．４ｍｍとした。成膜時のノズルの走査方法としては、１スキャンを走査距離２００ｍｍ、スキャン速度１ｍｍ／秒とし、１スキャン終了後、１０ｍｍ走査位置を並行にずらして成膜を行い、計２０列スキャンを１サイクルとして行った。この成膜を計６０サイクル行い、厚みが約２．５μｍのＮドープＺｎＯからなるＡＤ膜を得た。

[0061] 得られたＺｎＯ膜を図３の加熱装置を用いて固相エピタキシャル成長させた。図３には光加熱のための光源として近赤外線ランプ２０６を使用した。また、ＺｎＯは近赤外線の吸収係数が低いため、ＺｎＯ配向焼結体基板２０２上に白金板２０３を配設し、ＺｎＯ配向焼結体基板２０２側から近赤外線を照射して、当該近赤外線を上記白金板２０３に吸収させることにより、膜２０１をＺｎＯ配向焼結体基板２０２側から加熱した。ＺｎＯ配向焼結体基板２０２及び白金板２０３は石英製台座２０４、石英製サンプル保持具２０７上に設置し、熱電対２０５にて膜２０１の温度を計測した。加熱処理は窒素中で行い、昇温速度４００℃／分で加熱し、１１００℃で１０分間保持した。この熱処理によってＺｎＯ膜はＺｎＯ配向焼結体基板の表面原子配列に倣って成長する固相エピタキシャル成長を生じ、ｃ軸に配向したＮドープＺｎＯ層となった。例1で述べたＸＲＤによる配向性評価を行ったところ、配向度は７８％であることがわかった。

[0062] なお、本例ではｐ型層の成膜に固相エピタキシャル成長法を用いたが、製法には特に限定がなく、ＭＯＣＶＤ法や、スピンコートやディッピングなど

の溶液法によってｐ型ＺｎＯ粉末を塗布し、２００～７００℃で熱処理する手法としても良い。

[0063] （２ｂ）電極の成膜

例１の（２ｃ）と同様にして、電極の成膜を行った。

[0064] （２ｃ）蛍光体の成膜

例１の（２ｄ）と同様にして、蛍光体層の成膜を行った。

[0065] （２ｄ）発光素子の評価

ｎ型ＺｎＯ単結晶膜と電極間に通電し、Ｉ－Ｖ測定を行ったところ、整流性が確認され、ＺｎＯ：Ｎ単結晶膜がｐ型ＺｎＯ層として機能していること、及び良質なｐ－ｎ接合が形成されたことが確認できた。また、通電によって蛍光体からの白色発光が確認され、蛍光体層を除去して発光波長を測定したところ、約３７５ｎｍの紫外発光が観測された。これらの結果から、ｐ－ｎ接合部からの紫外光が蛍光体層にて可視光に変換されたことが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 板状の配向多結晶酸化亜鉛焼結体から構成される基板と、

前記基板上に設けられる発光機能層と、

前記発光機能層上に設けられる電極と、

を備えた、面発光素子。

[請求項2] 前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体を構成する酸化亜鉛単結晶粒子の平均粒径が、１～１００μｍである、請求項１に記載の面発光素子。

[請求項3] 前記発光機能層が、前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体の配向性に倣ってエピタキシャル成長した構造を有し、それにより法線方向に揃った結晶方位を有する、請求項１又は２に記載の面発光素子。

[請求項4] 前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体が、（１００）面、（００２）面、又は（１０１）面に配向している、請求項１～３のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項5] 前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体が５０％以上の配向度を有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項6] 前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体が６５％以上の配向度を有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項7] 前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体が７５％以上の配向度を有する、請求項１～６のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項8] 前記発光機能層が、ｐ－ｎ接合に基づいた発光機能を有する、請求項１～７のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項9] 前記発光機能層が、ｐ型ドーパントがドープされたＺｎＯからなるｐ型酸化亜鉛層を少なくとも含む、請求項１～８のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項10] 前記ｐ型ドーパントが、窒素（Ｎ）、リン（Ｐ）、砒素（Ａｓ）、カーボン（Ｃ）、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、銀（Ａｇ）及び銅（Ｃｕ）からなる群から選択される１種以上を含む、請求項９に記載の面発光素子。

[請求項11] 前記発光機能層が、前記ｐ型酸化亜鉛層と前記基板との間に、ｎ型ドーパントがドープされたｎ型酸化亜鉛層を更に備えてなる、請求項９又は１０に記載の面発光素子。

[請求項12] 前記ｎ型ドーパントが、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、硼素（Ｂ）、フッ素（Ｆ）、塩素（Ｃｌ）、臭素（Ｂｒ）、ヨウ素（Ｉ）及びシリコン（Ｓｉ）からなる群から選択される１種以上を含む、請求項１１に記載の面発光素子。

[請求項13] 前記ｐ型酸化亜鉛層が、ＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上の結晶と混晶化されたＺｎＯからなる、請求項９～１２のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項14] 前記ｎ型酸化亜鉛層が、ＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上の結晶と混晶化されたＺｎＯからなる、請求項１１～１３のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項15] 前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体が、ＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上の結晶と混晶化されたＺｎＯからなる、請求項１～１４のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項16] 前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体はｎ型ドーパントがドープされてなり、それにより前記基板がｎ型酸化亜鉛層として機能する、請求項１～１０、１３及び１５のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項17] 前記発光機能層が、前記ｐ型酸化亜鉛層と前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体との間に、前記ｐ型酸化亜鉛層及び前記配向多結晶酸化亜鉛焼結体のいずれよりもバンドギャップが小さいＺｎＯ、又はＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上とＺｎＯとの混晶からなり、且つ、ｐ型ドーパント及びｎ型ドーパントを含まない発光層を少なくとも有する発光素子を構成してなる、請求項１６に記載の面発光素子。

[請求項18] 前記発光機能層が、前記ｐ型酸化亜鉛層と前記ｎ型酸化亜鉛層との

間に、前記ｐ型酸化亜鉛層及び前記ｎ型酸化亜鉛層のいずれよりもバンドギャップが小さいＺｎＯ、又はＭｇＯ、ＣｄＯ、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ及びＺｎＴｅからなる群から選択される１種以上とＺｎＯとの混晶からなり、且つ、ｐ型ドーパント及びｎ型ドーパントを含まない発光層を少なくとも有する発光素子を構成してなる、請求項１１～１５のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項19] 前記基板が対向電極として機能する、請求項１～１８のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項20] 前記発光機能層が紫外線を放出可能なものであり、該紫外線を可視光に変換するための蛍光体層を、前記電極の外側に更に備えてなる、請求項１～１９のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項21] 前記発光機能層が青色光を放出可能なものであり、該青色光を黄色光に変換するための蛍光体層を、前記電極の外側に更に備えてなる、請求項１～２０のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項22] 前記基板上の前記発光機能層と反対側に、対向電極を更に備えてなる、請求項１～２１のいずれか一項に記載の面発光素子。

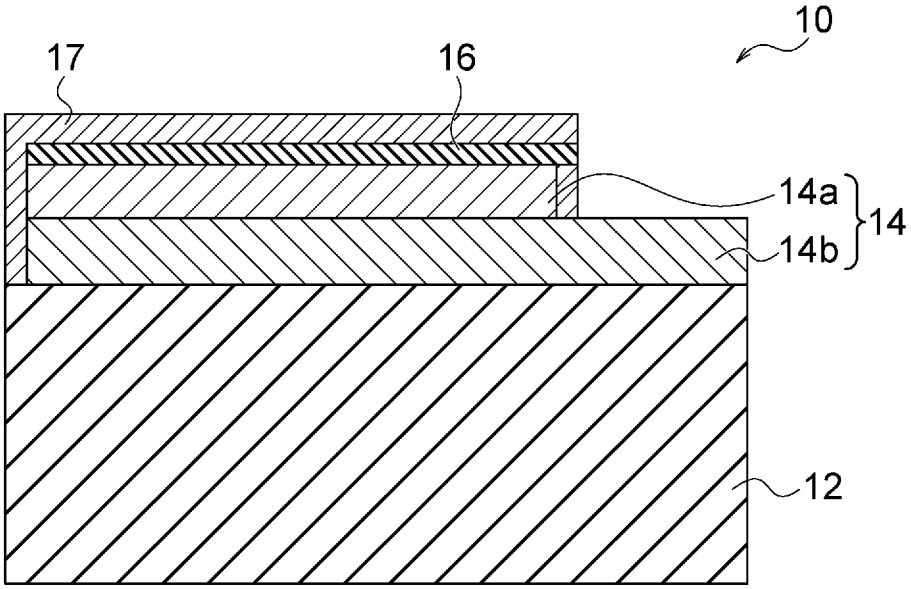
[請求項23] 前記電極が、透明導電膜、又は格子構造若しくはモスアイ構造を有する金属電極である、請求項１～２２のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項24] 前記基板が２５ｃｍ^{2}以上の面積を有する、請求項１～２３のいずれか一項に記載の面発光素子。

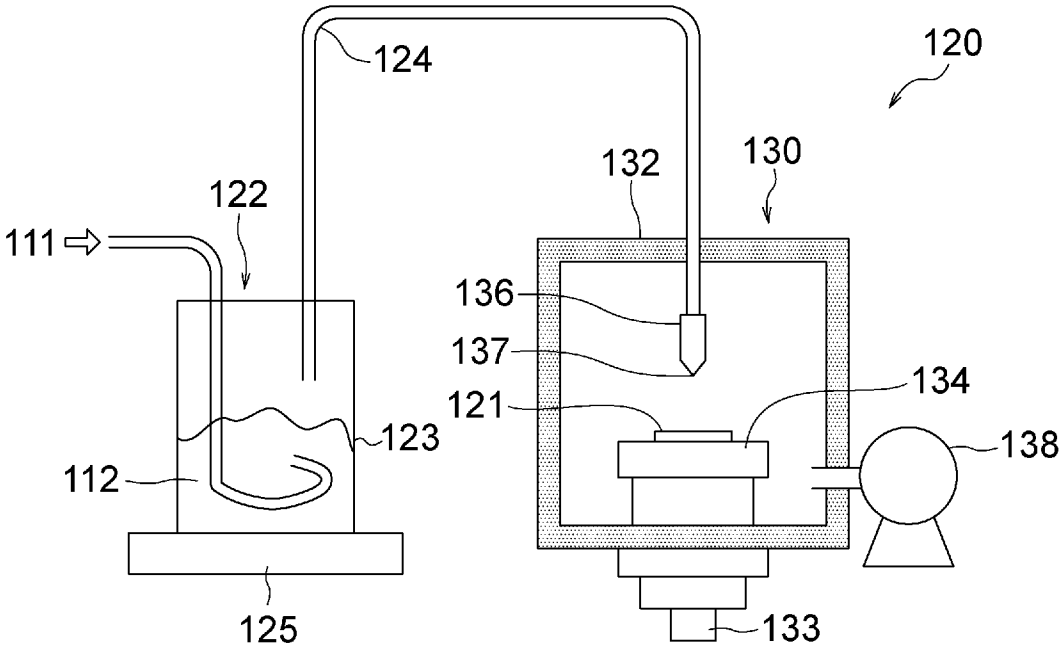
[請求項25] 前記基板が１００ｃｍ^{2}以上の面積を有する、請求項１～２４のいずれか一項に記載の面発光素子。

[請求項26] 前記基板が４００ｃｍ^{2}以上の面積を有する、請求項１～２５のいずれか一項に記載の面発光素子。

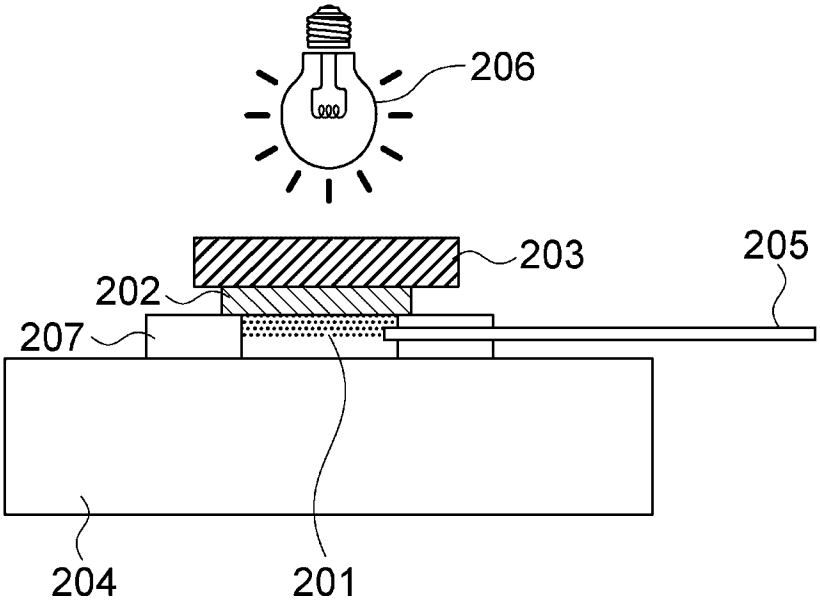
[図1]


10
17
16
14a
14
14b
12

[図2]


120
124
132
130
122
111
136
137
134
121
123
138
112
125
133

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L33/28(2010.01)i, *H01L33/16*(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L33/00-33/64

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-521477 A (Lumenz, Inc.), 21 July 2011 (21.07.2011), claim 1; paragraphs [0030], [0038], [0041], [0054]; fig. 8 & US 2011/0062440 A1 & EP 2304780 A1 & WO 2009/143226 A1 & WO 2009/143229 A1 & WO 2009/152207 A2 & TW 201006014 A	1-26
Y	JP 2004-359495 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), paragraphs [0004] to [0007] (Family: none)	1-26

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12 February, 2014 (12.02.14)	25 February, 2014 (25.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083376

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 51-16316 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 February 1976 (09.02.1976), claims (Family: none)	1-26
Y	JP 2011-108859 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), paragraphs [0018], [0019], [0021]; fig. 1 (Family: none)	20-22
Y	JP 2011-252965 A (Meijo University), 15 December 2011 (15.12.2011), paragraph [0018]; fig. 1 to 6 (Family: none)	23

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８３３７６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L33/28(2010.01)i, H01L33/16(2010.01)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.　H01L33/00-33/64

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

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
Y	JP 2011-521477 A（ルーメンズ　インコーポレイテッド）2011.07.21,　【請求項１】、【００３０】、【００３８】、【００４１】、【００５４】、【図８】　& US 2011/0062440 A1 & EP 2304780 A1 & WO 2009/143226 A1 & WO 2009/143229 A1 & WO 2009/152207 A2 & TW 201006014 A	1-26
Y	JP 2004-359495 A（日本碍子株式会社）2004.12.24,　【０００４】－【０００７】（ファミリーなし）	1-26

☑　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	国際調査報告の発送日
１２．０２．２０１４	２５．０２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｋ　３８１０
下村　一石
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

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
Y	JP 51-16316 A（松下電器産業株式会社）1976.02.09, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-26
Y	JP 2011-108859 A（豊田合成株式会社）2011.06.02, 【００１８】、【００１９】、【００２１】、【図１】（ファミリーなし）	20-22
Y	JP 2011-252965 A（学校法人名城大学）2011.12.15, 【００１８】、【図１】－【図６】（ファミリーなし）	23