

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5408564号
(P5408564)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 29/22 (2006.01)	HO 1 L 29/22
HO 1 L 29/227 (2006.01)	HO 1 L 29/227
HO 1 L 29/04 (2006.01)	HO 1 L 29/04
HO 1 L 29/47 (2006.01)	HO 1 L 29/48 D
HO 1 L 29/872 (2006.01)	HO 1 L 21/28 3 O 1 Z
請求項の数 1 (全 9 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2008-214300 (P2008-214300)
 (22) 出願日 平成20年8月22日 (2008.8.22)
 (65) 公開番号 特開2010-50342 (P2010-50342A)
 (43) 公開日 平成22年3月4日 (2010.3.4)
 審査請求日 平成23年8月1日 (2011.8.1)

(73) 特許権者 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (72) 発明者 安達 裕
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 大垣 武
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 坂口 勲
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 大橋 直樹
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不純物添加した酸化亜鉛基薄膜層を有する非晶質基材であって、
前記不純物添加した酸化亜鉛基薄膜層は、ガラス基板上にパルスレーザー蒸着法、分子線エピタキシー法又は気相から原料を供給する気相成長法により成長された酸化亜鉛に不純物が添加された薄膜層であり、
前記不純物が、アルミニウム、ガリウム又はインジウムのいずれかであり、
 前記不純物添加した酸化亜鉛基薄膜層がウルツ鉱型の結晶構造を有し、かつ、
 その表面が酸素面ではなく、亜鉛面となる亜鉛極性の(0001)面であることを特徴とする非晶質基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化亜鉛系半導体材料に関し、特に、光学分野、電気・電子工業分野、建築資材分野において有用な酸化亜鉛、および酸化亜鉛固溶体結晶薄膜を有するガラス基材などの非晶質基材に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化亜鉛はこれまで、パリスタ、ガスセンサー、日焼け止め等に用いられてきたが、最

近その光学特性、電子素子特性および圧電特性から光学素子、電子素子、圧電素子および透明電極への応用が図られ、注目を集めている。具体的には、酸化亜鉛は酸化物であるゆえ大気中で安定であり、かつ、比較的高い電子移動度および優れた可視光透過率を持つなどの特徴を有しており、それらの特徴を活用した電子素子、光学素子としての応用が進められている。

【0003】

たとえば(特許文献1)では、高移動度の酸化亜鉛トランジスタの形成に関する技術が開示されており、また(特許文献2)では、透明薄膜トランジスタの形成に関する技術が開示されている。

【0004】

また、酸化亜鉛、および、その固溶体は、ドーピングによって高い電子濃度を有し、かつ、バンドギャップが広いという特徴から、透明導電体となる特徴を有する。希少元素であるインジウム酸化物を主原料としたITO薄膜は、液晶パネルなどのディスプレイ機器や太陽電池パネルに多用されているが、そのインジウム資源の枯渇を危惧する声もあり、ドーピングして伝導性を制御した酸化亜鉛、および、その固溶体をディスプレイや太陽電池等に用いる透明導電体として利用するための開発が進められている。

【0005】

さらに、酸化亜鉛は、ドーピングによって高い電子濃度を有する導電体となる特徴を有する。特に、高い電子濃度を付与した酸化亜鉛では、電子濃度に呼応して、そのプラズマ振動数を赤外線領域から赤色領域にかかる波長域で制御することが可能であることから、赤外線吸収・反射能を有する、熱線反射ガラス、すなわち、省エネルギーに資する窓用建材としての応用も試みられている。

【0006】

また前記電子素子などを形成するにあたり、表面平坦性の高い酸化亜鉛結晶を成長させることも、同様に重要な技術課題となっている。たとえば、有機半導体を用いたエレクトロルミネッセス装置や、液晶を用いた液晶パネルを製造する際に用いられる透明電極は、極めて平坦な表面を持っていることが求められる。酸化亜鉛が極性結晶であることから、その結晶成長時には、自形した水晶の結晶のような鉛筆型、すなわち、一端が尖っていて一端が平らな六角柱状の結晶が得られやすい。より平坦な結晶を得るためには、この晶癖を考慮し、表面に尖った形状が発現しにくい成長方向を選択して結晶成長させる必要がある。例えば、酸化亜鉛単結晶の(000-1)面の上に、パルスレーザー蒸着法で形成した酸化亜鉛は、図1の様な鉛筆の先端側が表面に出たような凹凸構造を持ってしまい、一方、酸化亜鉛単結晶の(0001)面に同様の手段で形成した酸化亜鉛は、図2の様に、平坦な結晶として成長する。素子を形成するにあたって、このような凹凸構造は電界集中等の問題を引き起こし、信頼性や耐久性の優れた製品の製造を困難にする。したがって、優れた特性の電子素子の形成には、表面平坦性の高い(0001)面を成長面とする酸化亜鉛が求められる。

【0007】

これら、酸化亜鉛、およびその固溶体からなる電子素子や光学素子の特性を向上させるためには、高い結晶性が必要となる。高結晶性の酸化亜鉛、および、酸化亜鉛固溶体結晶を得るための手段として、高品質の酸化亜鉛結晶を基板として用いた気相成長法や(非特許文献1)、 ScAlMgO_4 結晶を基板として用いた気相成長法(非特許文献2)などが開示されている。これらの基板の流通量は少なく、酸化亜鉛関連産業をさらに展開する上では、単結晶基板ではなく、より一般的なガラスを代表とする非晶質基板材料を用い、より高結晶性の酸化亜鉛、およびその固溶体結晶を成長する技術が求められている。

【特許文献1】特開2005-72067

【特許文献2】特開2000-150900

【特許文献3】特開2004-183038

【非特許文献1】H.Matui et al, Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 22, No.5, Sep/Oct 2004, 2454-2461

10

20

30

40

50

【非特許文献2】A.Ohtomo et.al , Applied Physics Letters , Vol.75 , No.17 , 25 October 1999 , 2635-2637

【非特許文献3】H.Maki et al. Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 75-77

【非特許文献4】N.Ohashi et al. J. Electrochem. Soc. 154, D82 (2007).

【非特許文献5】J.S.Park et al. Appl. Phys. Lett. 90 201907 (2007).

【非特許文献6】K. Nakahara et al. Jpn. J. Appl. Phys. 40, 250 (2001).)

【非特許文献7】小林啓介ら、応用物理学会2007年秋季学術講演会。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような実情に鑑み、平坦な酸化亜鉛基薄膜層が形成された非晶質基材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】

【0009】

本発明の非晶質基材は、不純物添加した酸化亜鉛基薄膜層を有する非晶質基材であって、前記不純物添加した酸化亜鉛基薄膜層は、ガラス基板上にパルスレーザー蒸着法、分子線エピタキシー法又は気相から原料を供給する気相成長法により成長された酸化亜鉛に不純物が添加された薄膜層であり、前記不純物が、アルミニウム、ガリウム又はインジウムのいずれかであり、前記不純物添加した酸化亜鉛基薄膜層がウルツ鉱型の結晶構造を有し、かつ、その表面が酸表面ではなく、亜鉛面となる亜鉛極性の(0001)面であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明が開示する非晶質基材は、亜鉛極性を持った酸化亜鉛によって覆われている構造となっており、耐化学薬品性に優れ、平坦性をもつため、電子素子やディスプレイパネル、あるいは、建築用資材として求められる特性を満足する基材として有用な物となる。また、その製造法に課題が残されているp型酸化亜鉛についても、アクセプターとなる不純物の導入の容易性が高まることから、酸化亜鉛、および、酸化亜鉛固溶体を用いた電子素子、光素子のより高効率な製造と、より高性能な素子特性を実現できる。

【0011】

酸化亜鉛、および、酸化亜鉛固溶体をつかった前記の電子素子や窓用建材などを形成するにあたり、n型、p型の伝導性制御は不可欠である。一方、酸化亜鉛は、ウルツ鉱型の結晶構造を有することから自発分極を有し、これが、結晶成長時の不純物取り込みなどに強く影響することが知られている。n型に比べて比較的合成しにくいp型の伝導を示す酸化亜鉛、あるいは、その固溶体を得るためには、アクセプター準位を形成するための不純物を効率よく導入する手段が求められる。その際、自発分極特性から、亜鉛極性となる結晶面、すなわち、(0001)面を成長面として、アクセプターとなる不純物を供給しつつ酸化亜鉛を成長する方法が有効である。

なお、単結晶酸化亜鉛表面とアクセプターとなる窒素との反応性を調べた結果、より効率よく窒素を取り込ませるためには、酸素表面を有する結晶面である(000-1)面ではなく、亜鉛表面を有する(0001)面から取り込ませることが有効であることが、(非特許文献3)に示され知られていることから類推すると、本発明の有用性は容易に理解しえる。

【0012】

さらに、検討すべき事項に、酸化亜鉛、および、その固溶体の化学的性質が上げられる。建築資材として用いるとするならば、酸性雨に耐える化学特性が求められ、また、電子材料として用いるにあたっては、パターンニング処理のための耐化学性が必要となる。非特許文献4にあるとおり、ウルツ鉱型酸化亜鉛結晶では、特に、酸素極性面である(000-1)面が耐化学薬品性におとり、亜鉛極性表面である(0001)面が耐化学性を持つ

10

20

30

40

50

ことが知られていることから、本発明においても、熱線反射窓としての応用などにおいて、有利な構造となると見られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明において、非晶質基板（以下、ガラス基板と記す。）上に酸化亜鉛、あるいは、酸化亜鉛固溶体であって、ウルツ鉱型の結晶構造を持った薄膜、すなわち酸化亜鉛基薄膜層を成長させる場合、亜鉛極性面を持った酸化亜鉛は、図2に示すような平坦な表面（亜鉛（0001）面）を有することから、この亜鉛極性面上に、さらに、n型、p型の導電性制御、あるいは、発光センターを導入した酸化亜鉛を高品質に成長することが可能である。したがって、亜鉛面が成長した酸化亜鉛、あるいは、酸化亜鉛固溶体であって、かつ、図2の様な表面構造を有し、かつ、粒子系の大きな薄膜結晶こそ、きわめて平坦性の高い、酸化亜鉛薄膜結晶となり、もっとも、望ましい実施形態となる。

10

【0014】

本発明による酸化亜鉛基薄膜層の表面平坦性はガラス基板の平坦性にも大きく依存することから、ガラス基板表面ができる限り平坦化された基板となっていることが望ましい。

ガラス基板の組成としては、下記するAl等の添加物が高濃度に析出する温度で溶融・反応しない組成であれば良い。以下の実施例では溶融石英基板とサファイヤ基板での結果を示したが、カルコゲンガラスや有機物系などは融点や反応性の点から適用が難しいと考えられるものを除いたものであれば、あえて排除する理由はない。なお、ケイ酸塩系がもっとも一般的なものである。

20

【0015】

本発明の有効な実施形態は、酸化亜鉛またはその固溶体から構成される酸化亜鉛基薄膜層を有するガラス基材であって、前記酸化亜鉛基薄膜層はウルツ鉱型の結晶構造を有し、かつ、酸化亜鉛基薄膜層の表面が亜鉛極性である（0001）面であることを特徴とする酸化亜鉛基薄膜層を有するガラス基材である。このガラス基材は、さらに、その酸化亜鉛基薄膜層の上にn型、あるいはp型の酸化亜鉛およびその固溶体をその基材上に堆積することでトランジスタ素子、およびダイオード素子を得ることができる。また、このガラス基材の酸化亜鉛基薄膜層に高い電子濃度を実現することによって、前記の熱線反射機能を持った建築資材として利用することができる。

【0016】

ここで開示された、酸化亜鉛またはその固溶体から構成される酸化亜鉛基薄膜層を有するガラス基材であって、前記酸化亜鉛基薄膜層はウルツ鉱型の結晶構造を有し、かつ、酸化亜鉛基薄膜層の表面が亜鉛極性である（0001）面であることを特徴とする酸化亜鉛基薄膜層を有するガラス基材は、その用途に応じてそれを構成する酸化亜鉛基薄膜層が多層構造となっている場合を含んでいる。すなわち、亜鉛極性面である（0001）面であることを特徴とする酸化亜鉛基薄膜層を有するガラス基材の酸化亜鉛基薄膜層の表面に、さらに高い電子濃度の酸化亜鉛基薄膜を積層した場合であっても、ホモエピタキシーの条件となるため、上部層となる高い電子濃度の酸化亜鉛基薄膜も、亜鉛極性面である（0001）面を表面とすることになる。

30

【0017】

本発明の実施形態のその二は、前記発明1のガラス基材の製造方法であって、ガラス板上に酸化亜鉛またはその固溶体から構成される酸化亜鉛基薄膜層を成長させるにあたり、アルミニウムを添加物として加え、酸化亜鉛基薄膜層を成長することで前記酸化亜鉛薄膜を成長させることを特徴とするガラス基材製造法である。

40

【0018】

亜鉛は、その蒸気圧が高いことで知られており、基板を高温に保ち、気相から原料を供給する気相成長によって酸化亜鉛を成長させる際には、基板表面に到達した亜鉛成分が全て酸化亜鉛として結晶化せず、一部は再蒸発している。実際に、分子線エピタキシー法で、サファイヤ（11-20）面に酸化亜鉛を成長させるにおいては、再蒸発の起こりにくい低温で初期成長を行わなければ、酸化亜鉛が成長しないことが開示されている（非特許

50

文献6)。本発明による酸化亜鉛結晶成長法では、逆にこの再蒸発の効果を利用することで、亜鉛面を表面とする酸化亜鉛を得ることを特徴としている。

【0019】

すなわち、アルミニウムを含む原料を、ガラス基板に対して供給した場合、原料中で再蒸発しやすい亜鉛成分の付着率が低く、逆に、付着率の高いアルミニウム成分が基板表面において高濃度化する。この基板表面でのアルミニウム成分の高濃度化は、亜鉛面を表面とする酸化亜鉛の核生成を誘起し、ガラス基板には、原料供給や基板温度などの成長条件を変化させなくても、自発的に亜鉛表面を持った酸化亜鉛の核生成が起こると理解される。

このような考察からすれば、酸化亜鉛にガリウムやインジウムを添加した場合にも同様な現象が発現され、自発的に亜鉛表面を持った酸化亜鉛の核生成が起こると推察される。

10

【0020】

実施例1、およびこれと比較する比較例1からわかるとおり、原料にアルミニウムを加えておいた場合には、供給されたアルミニウムと亜鉛によって亜鉛極性面である(0001)面を表面とする酸化亜鉛薄膜が得られる。これに対して、比較例1で示すとおり、アルミニウムを加えていない酸化亜鉛のみの原料で成長させた場合、酸素極性面である(000-1)を表面とする酸化亜鉛薄膜が得られた。これは、比較例1の結晶成長条件では、ガラス基板には酸素面を表面とする酸化亜鉛が核生成したことによる物であり、アルミニウムを加えたことによって、亜鉛表面を有する酸化亜鉛薄膜結晶が得られることを示す典型的な例となっている。

20

【0021】

また、こうして得られる酸化亜鉛薄膜の結晶極性について、それを確認する手段としては、CAISSSと呼ばれるイオン散乱分光法、あるいは、収束電子線回折法、などが考えられる。こうした手法は、単結晶に近い状態の結晶薄膜に対して有効な方法であり、ガラス板上に形成した多結晶に近い状態の結晶薄膜に対しての適用には、制限を伴う方法でもある。こうした多結晶に近い薄膜の極性を判定する手段として、光電子分光を用いる方法がある。例えば、光子エネルギーが6 KeVの放射光を用いた硬X線光電子分光で、酸化亜鉛の極性、すなわち、表面が酸素極性の(000-1)面であるか、亜鉛極性の(0001)面であるかが判定できることが、近年、(非特許文献7)に示された。図4および図5に示されているように、価電子帯の光電子分光スペクトルを比較すると、酸素極性面と亜鉛極性面は、異なったスペクトル形状を与えることがわかっている。この光電子分光を応用することで、確かに、得られた薄膜が、亜鉛極性表面を有するか、酸素極性表面を有するかが確認できる。

30

【実施例1】

【0022】

溶融石英ガラス基板の上にパルスレーザー蒸着法によって酸化亜鉛薄膜を形成する。成長中の基板温度は700 とし、アルミニウムを1%添加した酸化亜鉛焼結体をターゲットとして用いる。特に、成長中に成長条件を変化させることなく、約400nmの厚さの酸化亜鉛薄膜を合成する。こうすることで、導電性の酸化亜鉛薄膜が得られる。

【0023】

40

こうして得られる薄膜構造では、高濃度のアルミニウム成分が亜鉛面の表面となる酸化亜鉛の核形成を促すことによって、亜鉛表面を有する酸化亜鉛薄膜が得られる。この亜鉛表面を持つ酸化亜鉛結晶に対して、さらに、無添加のネイティブなn型伝導を示す酸化亜鉛を堆積した。

この無添加の酸化亜鉛による膜も、その表面が亜鉛極性の(0001)面であることは、光子エネルギーが6 KeVの放射光を用いた硬X線光電子分光による解析により確認できる(図4)。この表面に、さらにショットキー電極と、(特許文献3)に示すようなインジウムオーミック電極を形成する。すると、図6の様な、透明電極層を下部電極として用いたショットキーダイオードが得られる。ここでは、パルスレーザー蒸着を用いた結晶成長を行うことで本発明を実施する例を示したが、この結晶成長手段をはじめ、本実施例の示す

50

ところは、あくまで例であって、本発明の適用範囲を限定するものではない。

〔比較例 1〕

【0024】

溶融石英ガラス基板の上にパルスレーザー蒸着法によって酸化亜鉛薄膜を形成する。成長中の基板温度は、700とし、アルミニウムを添加していない純粋な酸化亜鉛焼結体をターゲットとして用いる。特に、成長中に成長条件を変化させることなく、約400nmの厚さの酸化亜鉛薄膜を合成する。すると、導電性の酸化亜鉛薄膜が得られる。しかし、こうして得られるZnOに対して、光子エネルギーが6 KeVの放射光を用いた硬X線光電子分光による解析等を行うと、得られた薄膜は、酸素表面を有する酸化亜鉛薄膜であることが確認できる(図5)。すなわち、積極的なアルミニウムの供給がなされていない状況では、酸素面を表面とする酸化亜鉛の核生成が促され、酸素表面を有する酸化亜鉛薄膜が得られ、所望の亜鉛面を表面とする酸化亜鉛は、得られない。

10

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】酸素終端表面をもって成長した酸化亜鉛の様子の模式図

【図2】亜鉛終端表面をもって成長した酸化亜鉛の様子の模式図

【図3】亜鉛の再蒸発により、供給した、アルミニウム、亜鉛、酸素の成分からアルミニウムが最初にガラス基板上で高濃度化し、この高濃度化したアルミニウムの存在によって亜鉛の付着率が増加して再蒸発が抑制され、ZnO核生成が促進されている模式図。

【図4】実施例1で製造された酸化亜鉛薄膜の硬X線光電子分光波形。亜鉛表面を持つ酸化亜鉛単結晶標準試料との比較。点線内に、亜鉛面であることを示す特徴的なピークを示す。

20

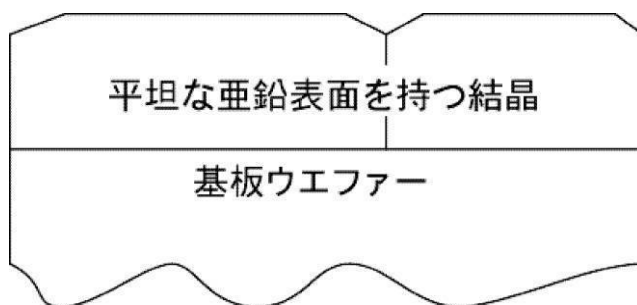
【図5】比較例1で製造された酸化亜鉛薄膜の硬X線光電子分光波形。酸素表面を持つ酸化亜鉛単結晶標準試料との比較。

【図6】実施例1で製造された酸化亜鉛ショットキーダイオードの概略図

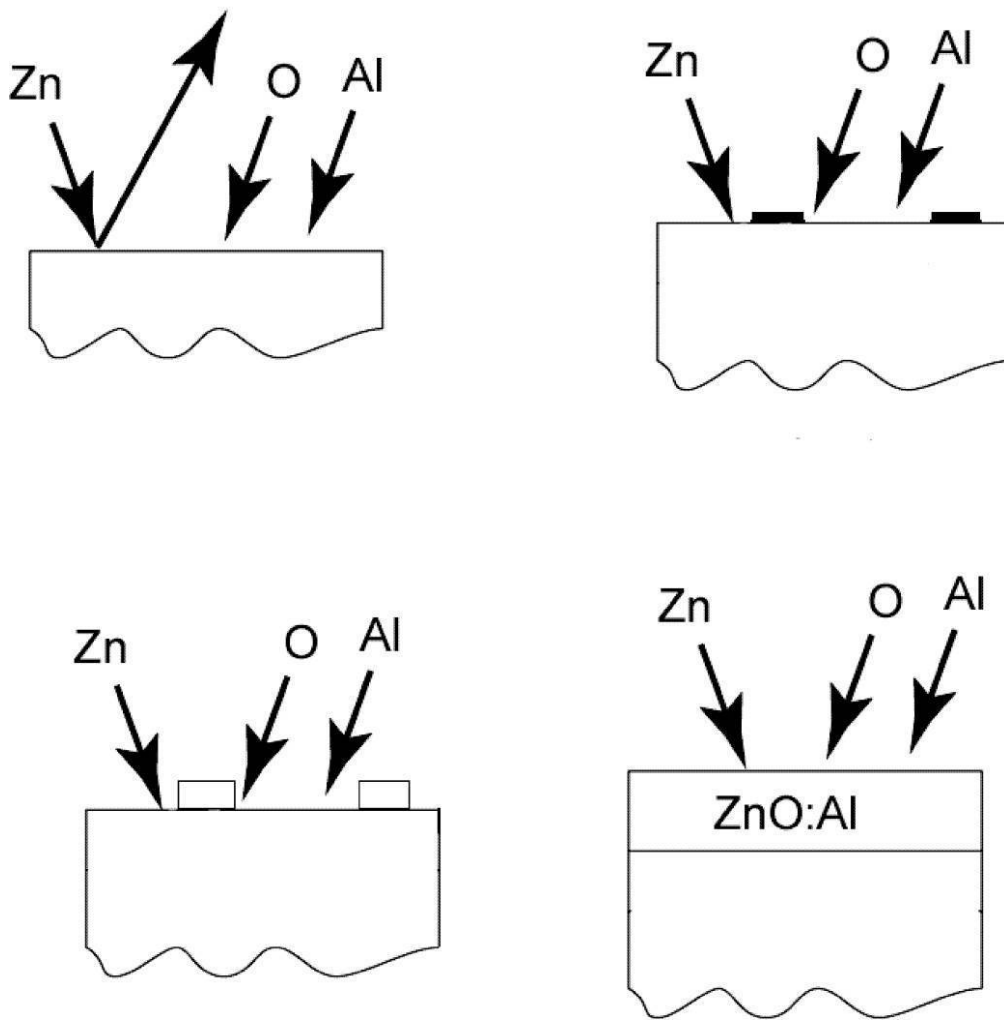
【図1】



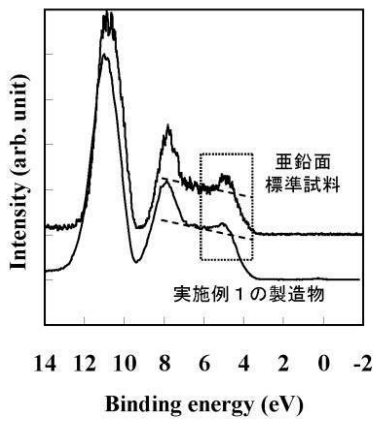
【図2】



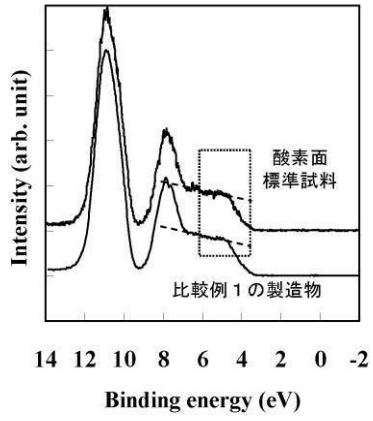
【 図 3 】



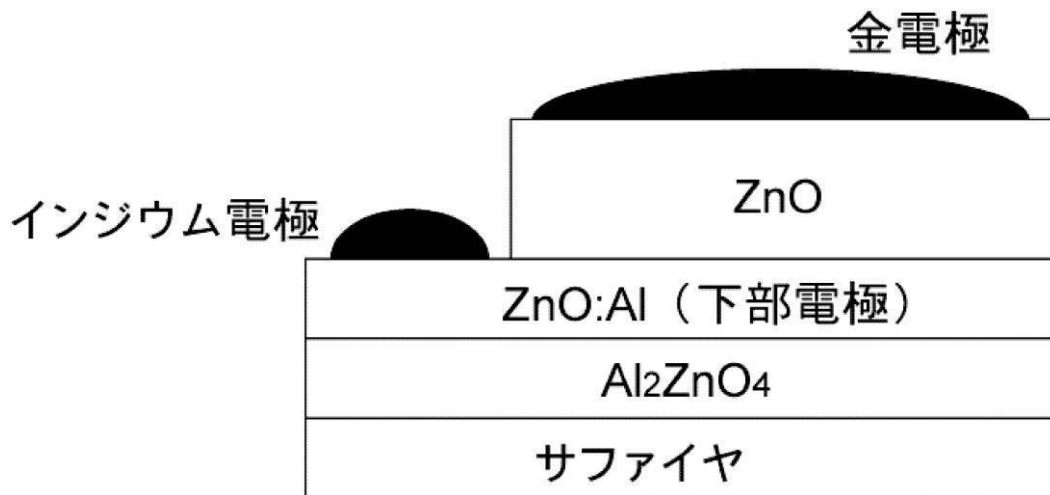
【 図 4 】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/28 (2006.01) H 0 1 L 21/20
H 0 1 L 21/20 (2006.01)

審査官 安田 雅彦

(56)参考文献 特開平09 - 255491 (JP, A)
特開2005 - 056940 (JP, A)
特開2004 - 296459 (JP, A)
特開2007 - 329353 (JP, A)
特開2007 - 142336 (JP, A)
特開2007 - 137757 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 29/22
H 0 1 L 29/04
H 0 1 L 29/872
H 0 1 L 21/329
H 0 1 L 21/28
H 0 1 L 21/3205
H 0 1 L 29/786
H 0 1 L 21/336
H 0 1 L 21/28
H 0 1 L 21/20
C 3 0 B 29/16
H 0 1 B 1/08