

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6620921号  
(P6620921)

(45) 発行日 令和1年12月18日(2019.12.18)

(24) 登録日 令和1年11月29日(2019.11.29)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 33/26 (2010.01)

H O 1 L 33/26

H O 1 L 33/18 (2010.01)

H O 1 L 33/18

C O 9 K 11/62 (2006.01)

C O 9 K 11/62

C O 9 K 11/08 (2006.01)

C O 9 K 11/08 A

C O 9 K 11/00 (2006.01)

C O 9 K 11/00 A

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2015-35941 (P2015-35941)  
 (22) 出願日 平成27年2月25日(2015.2.25)  
 (65) 公開番号 特開2016-155963 (P2016-155963A)  
 (43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)  
 審査請求日 平成30年2月23日(2018.2.23)

(73) 特許権者 511187214  
 株式会社 F L O S F I A  
 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 2 9 号  
 (72) 発明者 高塚 章夫  
 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号  
 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F  
 L O S F I A 内  
 (72) 発明者 織田 真也  
 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号  
 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F  
 L O S F I A 内  
 (72) 発明者 人羅 俊実  
 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号  
 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F  
 L O S F I A 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線発光材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料溶液から紫外線発光材料を形成して紫外線光源を製造する方法において、前記紫外線発光材料の形成を、ガリウムのハロゲン化合物を少なくとも含む前記原料溶液を霧化または液滴化して生成されるミストまたは液滴を、キャリアガスでもってコランダム構造を有する結晶物を主成分として含む結晶基板まで搬送し、ついで該結晶基板上で該ミストまたは該液滴を加熱により熱反応させて、ガリウムを有するコランダム構造の酸化物半導体を主成分として含む薄膜を成膜することにより行うことを特徴とする紫外線光源の製造方法。

【請求項 2】

前記結晶基板の結晶成長面上に、直接または他の層を介して、凹部または凸部からなる凹凸部を形成し、前記凹凸部上で、前記ミストまたは前記液滴を加熱により熱反応させる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

前記凹凸部を複数かつ周期的に形成する請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

前記凹凸部の形成を、ストライプ状またはドット状に凹部または凸部を形成することにより行う請求項 2 または 3 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、新規かつ有用な紫外線発光材料およびその製造方法に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

近年において、紫外線を発光する紫外線発光蛍光体が開発されている。紫外線はその波長から近紫外線（波長 200 - 380 nm）、遠紫外線（波長 10 - 200 nm）、極端紫外線（波長 10 nm 以下）に分けられる。近紫外線はさらに UV - A（波長 315 - 380 nm）、UV - B（波長 280 - 315 nm）、UV - C（波長 200 - 280 nm）に分けられる。これらの紫外線は補虫器、殺菌、脱臭、汚れ防止、露光用や皮膚治療など、用途に応じて選択され利用されている。

10

## 【 0 0 0 3 】

特許文献 1 には、酸化亜鉛と酸化ガリウムおよび / または酸化リンとを非酸化性雰囲気下で熱処理して紫外線発光材料薄膜を製造する方法が記載されている。しかしながら、このような紫外線発光材料は、複数の熱処理が必要であり、また、工程も複雑になるため、製造に手間とコストがかかってしまう問題があった。また、膜中の均一性も制御が困難であり、クラック等も発生しやすく、膜の品質にも解決すべき問題があった。

## 【 0 0 0 4 】

また、本発明に関連し、非特許文献 1 には、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の CL スペクトルが開示されている。

20

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2013 - 095838 号公報

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 T. Onuma ら, “ Correlation between blue luminescence intensity and resistivity in  $\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals ”, APPLIED PHYSICS LETTERS 103, 041910 (2013)

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

30

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、より短い波長の紫外線が発光可能であり、さらに、紫外線の取り出し性に優れている紫外線発光材料およびその製造方法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 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、コランダム構造を有している紫外線発光材料が、驚くべきことに、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ガリア構造を有している紫外線発光材料よりも、より短い波長の紫外線が発光可能であり、さらに、紫外線の取り出し性に優れていることを見出し、このような紫外線発光材料が、上記した従来の問題を一挙に解決できるものであることを知見した。

40

また、本発明者らは、上記知見を得た後、さらに検討を重ねて本発明を完成させるに至った。

## 【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

[ 1 ] アルミニウム、ガリウムおよびインジウムから選ばれる 1 種または 2 種以上を少なくとも含む結晶性酸化物半導体を主成分として含み、前記結晶性酸化物半導体がコランダム構造を有することを特徴とする紫外線発光材料。

[ 2 ] 前記結晶性酸化物半導体が、少なくともガリウムを含む前記 [ 1 ] 記載の紫外線発光材料。

[ 3 ] 前記結晶性酸化物半導体が、膜状である前記 [ 1 ] または [ 2 ] に記載の紫外線

50

発光材料。

〔４〕 紫外線を発光する紫外線発光材料を含む紫外線発光素子において、紫外線発光材料として、前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の紫外線発光材料を含むことを特徴とする紫外線発光素子。

〔５〕 原料溶液から紫外線発光材料を製造する方法において、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムから選ばれる１種または２種以上を少なくとも含む原料溶液を霧化または液滴化して生成されるミストまたは液滴を、キャリアガスでもってコランダム構造を有する結晶物を主成分として含む結晶基板まで搬送し、ついで該結晶基板上で該ミストまたは該液滴を加熱により熱反応させることを特徴とする紫外線発光材料の製造方法。

〔６〕 前記原料溶液が、少なくともガリウムを含む前記〔５〕記載の製造方法。

〔７〕 結晶基板の結晶成長面上に、直接または他の層を介して、凹部または凸部からなる凹凸部を形成し、前記凹凸部上で、前記ミストまたは前記液滴を加熱により熱反応させる前記〔５〕または〔６〕に記載の製造方法。

〔８〕 前記凹凸部を複数かつ周期的に形成する前記〔７〕記載の製造方法。

〔９〕 前記凹凸部の形成を、ストライプ状またはドット状に凹部または凸部を形成することにより行う前記〔７〕または〔８〕に記載の製造方法。

〔１０〕 前記基体が、サファイア基板である前記〔５〕～〔９〕のいずれかに記載の製造方法。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の製造方法によれば、より短い波長の紫外線が発光可能であり、さらに、紫外線の取り出し性に優れている紫外線発光材料およびその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】本発明に用いられる結晶基板の結晶成長面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。

【図２】本発明に用いられる結晶基板の結晶成長面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。

【図３】本発明に用いられる結晶基板の結晶成長面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。

【図４】本発明に用いられる結晶基板の結晶成長面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。

【図５】本発明に用いられる結晶基板の結晶成長面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。

【図６】本発明に用いられる結晶基板の結晶成長面上に形成された凹凸部の一態様を示す模式図である。

【図７】本発明の結晶性積層構造体の断面を模式的に示す図である。

【図８】本発明の結晶性積層構造体（バッファ層あり）の断面を模式的に示す図である。

【図９】実施例で用いたミストＣＶＤ装置を説明する図である。

【図１０】実施例におけるカソードルミネッセンス分光測定結果を示す図である。

【図１１】実施例におけるラマン分光分析の結果（半値幅分布）を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明の紫外線発光材料は、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムから選ばれる１種または２種以上を少なくとも含む結晶性酸化物半導体を主成分として含み、前記結晶性酸化物半導体がコランダム構造を有することを特徴とする。

【００１３】

前記酸化物半導体は、コランダム構造を有しており、かつアルミニウム、ガリウムおよびインジウムからなる１種または２種以上を少なくとも含有していれば特に限定されない。前記酸化物半導体としては、例えば、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}$

10

20

30

40

50

$_{3}$  (但し、 $1 > X > 0$ )、 $-(In_{Y}Ga_{1-Y})_{2}O_{3}$  (但し、 $1 > Y > 0$ )、 $-(Al_{Z1}Ga_{Z2}In_{Z3})_{2}O_{3}$  (但し、 $1 > Z1, Z2, Z3 > 0$  および  $Z1 + Z2 + Z3 = 1$ ) などが挙げられる。本発明においては、前記酸化物半導体が、少なくともガリウムを含むのがより好ましい。

#### 【0014】

「主成分」とは、例えば酸化物半導体が  $-Ga_{2}O_{3}$  である場合、前記膜の金属元素中のガリウムの原子比が 0.5 以上の割合で  $-Ga_{2}O_{3}$  が含まれていればそれでよい。本発明においては、前記薄膜中の金属元素中のガリウムの原子比が 0.7 以上であることが好ましく、0.8 以上であるのがより好ましい。また、前記酸化物半導体の形状等は特に限定されないが、膜状または板状であるのが好ましく、膜状であるのがより好ましい。膜状である場合の膜厚は、特に限定されず、 $1\mu m$  以下であってもよいし、 $1\mu m$  以上であってもよいが、本発明においては、 $1\mu m$  以上であることが好ましく、 $3\mu m$  以上であることがより好ましい。なお、前記酸化物半導体は、通常、単結晶であるが、多結晶であってもよい。

10

#### 【0015】

前記紫外線発光材料の製造方法は、特に限定されないが、原料溶液を霧化または液滴化して生成されるミストまたは液滴を、キャリアガスでもって基体まで搬送し、ついで該基体上で該ミストまたは該液滴を加熱により熱反応させる方法が好ましい。

#### 【0016】

(原料溶液)

前記原料溶液は、特に限定されず、通常、前記紫外線発光材料によって適宜選択されるものであるが、例えば、水溶液状または溶液状の、ガリウム化合物及び所望によりインジウム化合物またはアルミニウム化合物等の金属化合物などが挙げられる。ガリウム化合物としては、ガリウム金属を出発材料として成膜直前にガリウム化合物に変化させたものであってもよい。ガリウム化合物としては、ガリウムの有機金属錯体 (例：アセチルアセトナート錯体) やハロゲン化物 (フッ化物、塩化物、臭化物、又はヨウ化物) などが挙げられるが、本発明においては、ハロゲン化物 (フッ化物、塩化物、臭化物、又はヨウ化物) を用いることが好ましい。

20

#### 【0017】

また、前記原料溶液には、ドーパントが含まれていてもよい。前記ドーパントは、特に限定されず、公知のものであってよい。前記ドーパントとしては、例えば、スズ、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、バナジウムまたはニオブ等の n 型ドーパント、または p 型ドーパントなどが挙げられる。本発明においては、前記ドーパントが、Ge または Si であるのが好ましい。前記 Ge または Si の含有量は、前記紫外線発光材料の組成中、0.00001 原子% 以上であるのが好ましく、0.00001 原子% ~ 20 原子% であるのがより好ましく、0.00001 原子% ~ 10 原子% であるのが最も好ましい。

30

#### 【0018】

< 基体 >

前記基体は、前記膜を支持できるものであれば特に限定されない。前記基体の材料も、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、公知の基体であってよく、有機化合物であってもよいし、無機化合物であってもよい。前記基体の形状としては、どのような形状のものであってもよく、あらゆる形状に対して有効であり、例えば、平板や円板等の板状、繊維状、棒状、円柱状、角柱状、筒状、螺旋状、球状、リング状などが挙げられるが、本発明においては、基板が好ましい。基板の厚さは、本発明においては特に限定されない。

40

#### 【0019】

前記結晶基板は、結晶物を主成分として含む基板であれば特に限定されず、公知の基板であってよい。絶縁体基板であってもよいし、導電性基板であってもよいし、半導体基板であってもよい。単結晶基板であってもよいし、多結晶基板であってもよい。前記結晶基

50

板としては、例えば、コランダム構造を有する結晶物を主成分として含む基板、または - ガリア構造を有する結晶物を主成分として含む基板、六方晶構造を有する基板などが挙げられる。なお、前記「主成分」とは、基板中の組成比で、前記結晶物を50%以上含むものをいい、好ましくは70%以上含むものであり、より好ましくは90%以上含むものである。

#### 【0020】

前記コランダム構造を有する結晶物を主成分として含む基板としては、例えば、サファイア基板、 $\alpha$ -型酸化ガリウム基板などが挙げられる。前記 - ガリア構造を有する結晶物を主成分として含む基板としては、例えば、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板、または $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含む混晶体基板などが挙げられる。なお、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含む混晶体基板としては、例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がwt%より多くかつ60wt%以下である混晶体基板などが好適な例として挙げられる。また、前記六方晶構造を有する基板としては、例えば、SiC基板、ZnO基板、GaN基板などが挙げられる。その他の結晶基板の例示としては、例えば、Si基板などが挙げられる。

10

#### 【0021】

本発明においては、前記結晶基板が、サファイア基板であるのが好ましい。前記サファイア基板としては、例えば、c面サファイア基板、m面サファイア基板、a面サファイア基板などが挙げられる。また、前記サファイア基板はオフ角を有していてもよい。前記オフ角は、特に限定されないが、好ましくは0°~15°である。

なお、前記結晶基板の厚さは、特に限定されないが、好ましくは、50~2000 $\mu$ mであり、より好ましくは200~800 $\mu$ mである。

20

#### 【0022】

また、本発明では、前記基体が結晶基板であるのが好ましく、前記結晶基板の結晶成長面上に、直接または他の層を介して、凹部または凸部からなる凹凸部を形成し、前記凹凸部上で、前記ミストまたは前記液滴を加熱により熱反応させるのがより好ましい。

#### 【0023】

##### <凹凸部>

前記凹凸部は、凸部または凹部からなるものであれば特に限定されず、凸部からなる凹凸部であってもよいし、凹部からなる凹凸部であってもよいし、凸部および凹部からなる凹凸部であってもよい。また、前記凹凸部は、規則的な凸部または凹部から形成されていてもよいし、不規則な凸部または凹部から形成されていてもよい。本発明においては、前記凹凸部が周期的に形成されているのが好ましく、周期的かつ規則的にパターン化されているのがより好ましい。前記凹凸部の形状としては、特に限定されず、例えば、ストライプ状、ドット状、メッシュ状またはランダム状などが挙げられるが、本発明においては、ストライプ状またはドット状が好ましい。なお、ドット状に凹凸部を形成する場合には、例えば正方格子、斜方格子、三角格子、六角格子などの格子位置に、周期的かつ規則的に、三角形、四角形（例えば正方形、長方形若しくは台形等）、五角形若しくは六角形等の多角形状、円状、楕円状などの凹凸部を配置することができる。前記凹凸部の凹部または凸部の断面形状としては、特に限定されないが、例えば、コの字型、U字型、逆U字型、波型、または三角形、四角形（例えば正方形、長方形若しくは台形等）、五角形若しくは六角形等の多角形等が挙げられる。

30

40

#### 【0024】

前記凸部の構成材料は、特に限定されず、公知の材料であってもよい。絶縁体材料であってもよいし、導電体材料であってもよいし、半導体材料であってもよいが、縦方向の結晶成長を阻害可能な材料が好ましい。また、前記構成材料は、非晶であってもよいし、単結晶であってもよいし、多結晶であってもよい。前記凸部の構成材料としては、例えば、Si、Ge、Ti、Zr、Hf、Ta、Sn等の酸化物、窒化物または炭化物、カーボン、ダイヤモンド、金属、これらの混合物などが挙げられる。より具体的には、SiO<sub>2</sub>、SiNまたは多結晶シリコンを主成分として含むSi含有化合物、前記結晶性半導体の結晶成長温度よりも高い融点を有する金属（例えば、白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、

50

イリジウム、ルテニウムなどの貴金属等)などが挙げられる。なお、前記構成材料の含有量は、凸部中、組成比で、50%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、90%以上が最も好ましい。

【0025】

前記凸部の形成手段としては、公知の手段であってよく、例えば、フォトリソグラフィー、電子ビームリソグラフィー、レーザーパターニング、その後のエッチング(例えばドライエッチングまたはウェットエッチング等)などの公知のパターニング加工手段などが挙げられる。本発明においては、前記凸部がストライプ状またはドット状であるのが好ましく、ストライプ状であるのがより好ましい。

【0026】

前記凹部は、特に限定されないが、上記凸部の構成材料と同様のものであってよいし、結晶基板であってもよい。本発明においては、前記凹部が、ドット状であるのが好ましく、前記シリコン含有化合物からなるマスク層にドット状の凹部が設けられているのがより好ましい。前記凹部の形成手段としては、前記の凸部の形成手段と同様の手段を用いることができる。また、前記凹部が結晶基板の結晶成長面上に設けられた空隙層であるのも好ましい。前記空隙層は、公知の溝加工手段により、結晶基板に溝を設けることで、前記結晶基板の結晶成長面上に形成することができる。空隙層の溝幅、溝深さ、テラス幅等は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、適宜に設定することができる。また、空隙層には、空気が含まれていてもよいし、不活性ガス等が含まれていてもよい。

【0027】

以下、本発明の好ましい態様を、図面を用いて説明する。

図1は、本発明における結晶基板の結晶成長面上に設けられた凹凸部の一態様を示す。図1の凹凸部は、結晶基板1と、結晶成長面1a上の凸部2aとから形成されている。凸部2aはストライプ状であり、結晶基板1の結晶成長面1a上には、ストライプ状の凸部2aが周期的に配列されている。なお、凸部2aは、SiO<sub>2</sub>等のシリコン含有化合物からなり、フォトリソグラフィー等の公知の手段を用いて形成することができる。

【0028】

図2は、本発明における結晶基板の結晶成長面上に設けられた凹凸部の一態様を示し、図1とは別の態様を示している。図2の凹凸部は、図1と同様、結晶基板1と、結晶成長面1a上に設けられた凸部2aとから形成されている。凸部2aはドット状であり、結晶基板1の結晶成長面1a上には、ドット状の凸部2aが周期的かつ規則的に配列されている。なお、凸部2aは、SiO<sub>2</sub>等のシリコン含有化合物からなり、フォトリソグラフィー等の公知の手段を用いて形成することができる。

【0029】

図3は、本発明における結晶基板の結晶成長面上に設けられた凹凸部の一態様を示す。図3は、凸部ではなく凹部2bを備えている。図3の凹部は、結晶基板1と、マスク層4とから形成されている。マスク層は、結晶成長面1上に形成されており、ドット状に穴が空いている。マスク層4のドットの穴からは結晶基板1が露出しており、結晶成長面1a上にドット状の凹部2bが形成されている。なお、凹部2bは、フォトリソグラフィー等の公知の手段を用いて、マスク層4を形成することにより得ることができる。また、マスク層4は、縦方向の結晶成長を阻害可能な層であれば特に限定されない。マスク層4の構成材料としては、例えば、SiO<sub>2</sub>等のシリコン含有化合物などの公知の材料等が挙げられる。

【0030】

図4は、本発明における結晶基板の結晶成長面上に設けられた凹凸部の一態様を示す。図4の凹凸部は、結晶基板1と空隙層とから形成されている。空隙層は、ストライプ状であり、結晶基板1の結晶成長面1a上には、ストライプ状の凹部2bが周期的に配列されている。なお、凹部2bは、公知の溝加工手段により形成することができる。

【0031】

また、図5にも、本発明における結晶基板1の結晶成長面1a上に設けられた凹凸部の

10

20

30

40

50

一態様を示す。図5の凹凸部は、図4とは、凹部2bの間隔が異なっており、間隔の幅が小さくなっている。つまり、凹部2bのテラス幅が、図4では広くなっており、図5では狭くなっている。図5の凹部2bもまた、図4の凹部と同様、公知の溝加工手段を用いて形成することができる。

【0032】

図6は、図4および図5と同様、本発明における結晶基板の結晶成長面上に設けられた凹凸部の一態様を示し、図6の凹凸部は、結晶基板1と空隙層とから形成されている。空隙層は、図4および図5とは異なり、ドット状であり、結晶基板1の結晶成長面1a上には、ドット状の凹部2bが周期的かつ規則的に配列されている。なお、凹部2bは、公知の溝加工手段により形成することができる。

10

【0033】

凹凸部の凸部の幅および高さ、凹部の幅および深さ、間隔などが特に限定されないが、本発明においては、それぞれが例えば約10nm～約1mmの範囲内であり、好ましくは約10nm～約300μmであり、より好ましくは約10nm～約1μmであり、最も好ましくは約100nm～約1μmである。

【0034】

また、本発明においては、前記結晶基板上にバッファ層や応力緩和層等の他の層を設けもよく、他の層を設ける場合には、他の層上でも他の層下でも前記凹凸部を形成してもよいが、通常、他の層上に、前記凹凸部を形成する。

【0035】

20

(製造方法)

本発明では、好適には、前記原料溶液を霧化または液滴化し(霧化・液滴化工程)、生成されるミストまたは液滴をキャリアガスによって前記基体へ供給し(ミスト・液滴供給工程)、供給されたミストまたは液滴を加熱により熱反応させて成膜する(成膜工程)。

【0036】

前記霧化・液滴化工程は、原料溶液を調整し、前記原料溶液を霧化または液滴化してミストを発生させる原料溶液における金属化合物の配合割合は、特に限定されないが、原料溶液全体に対して、0.0001mol/L～20mol/Lが好ましい。霧化または液滴化手段は、前記原料溶液を霧化または液滴化できさえすれば特に限定されず、公知の霧化手段または液滴化手段であってよいが、本発明においては、超音波を用いる霧化手段または液滴化手段であるのが好ましい。前記ミストまたは前記液滴は、初速度がゼロで、空中に浮遊するものが好ましく、例えば、スプレーのように吹き付けるのではなく、空間に浮かびガスとして搬送することが可能なミストであるのがより好ましい。液滴サイズは、特に限定されず、数mm程度の液滴であってもよいが、好ましくは50μm以下であり、より好ましくは1～10μmである。

30

【0037】

前記ミスト・液滴供給工程では、前記キャリアガスによって前記ミストまたは前記液滴を基体へ供給する。キャリアガスの種類としては、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、例えば、酸素、オゾン、窒素やアルゴン等の不活性ガス、または水素ガスやフオーミングガス等の還元ガスなどが好適な例として挙げられる。また、キャリアガスの種類は1種類であってよいが、2種類以上であってもよく、キャリアガス濃度を变化させた希釈ガス(例えば10倍希釈ガス等)などを、第2のキャリアガスとしてさらに用いてもよい。また、キャリアガスの供給箇所も1箇所だけでなく、2箇所以上であってもよい。キャリアガスの流量は、特に限定されないが、反応炉内での線速(より具体的には、反応炉は高温になっており、環境に依存して変化してしまうため、室温を仮定して換算される線速)で、0.1m/s～100m/sが好ましく、1m/s～10m/sがより好ましい。

40

【0038】

成膜工程では、前記ミストまたは前記液滴を熱反応させて、前記基体表面の一部または全部に成膜する。前記熱反応は、熱でもって前記ミストまたは前記液滴が反応すればそれ

50

でよく、加熱手段も公知の手段であってよく、反応条件等も本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。本工程においては、前記熱反応を、通常、溶媒の蒸発温度以上の温度で行うが、高すぎない温度以下が好ましい。また、熱反応は、本発明の目的を阻害しない限り、真空下、非酸素雰囲気下、還元ガス雰囲気下および酸素雰囲気下のいずれの雰囲気下で行われてもよく、また、大気圧下、加圧下および減圧下のいずれの条件下で行われてもよいが、本発明においては、大気圧下で行われるのが蒸発温度の計算が簡単になる等の点で好ましい。なお、真空の場合には、蒸発温度を下げることもできる。また、膜厚は成膜時間を調整することにより、設定することができる。

#### 【0039】

前記紫外線発光材料は紫外線光源に有用であり、公知の手段等を用いて、好適に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0040】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0041】

##### 1. ミストCVD装置

まず、図9を用いて、本実施例で用いたミストCVD装置19を説明する。ミストCVD装置19は、下地基板等の被成膜試料20を載置する試料台21と、キャリアガスを供給するキャリアガス源22と、キャリアガス源22から送り出されるキャリアガスの流量を調節するための流量調節弁23と、原料溶液24aが収容されるミスト発生源24と、水25aが入れられる容器25と、容器25の底面に取り付けられた超音波振動子26と、内径40mmの石英管からなる成膜室27と、成膜室27の周辺部に設置されたヒータ28を備えている。試料台21は、石英からなり、被成膜試料20を載置する面が水平面から傾斜している。成膜室27と試料台21をどちらも石英で作製することにより、被成膜試料20上に形成される薄膜内に装置由来の不純物が混入することを抑制している。

#### 【0042】

##### 2. 凹凸部の形成

結晶基板として、c面サファイア基板を用いた。SOGをスピンコーターで塗布し、フォトリソグラフィ法を用いて、c面サファイア基板上に、SiO<sub>2</sub>のストライプ(m軸と平行)を形成した。

#### 【0043】

##### 3. 原料溶液の作製

臭化ガリウム0.1mol/Lの水溶液を調整し、この際、さらに48%臭化水素酸溶液を体積比で10%となるように含有させ、これを原料溶液とした。

#### 【0044】

##### 4. 成膜準備

上記3.で得られた原料溶液24aをミスト発生源24内に収容した。次に、被成膜試料20として、1辺が10mmの正方形の結晶成長用基板を試料台21上に設置させ、ヒータ28を作動させて成膜室27内の温度を580℃にまで昇温させた。次に、流量調節弁23を開いてキャリアガス源22からキャリアガスを成膜室27内に供給し、成膜室27の雰囲気をキャリアガスで十分に置換した後、キャリアガスの流量を5L/minに調節した。なお、キャリアガスとして酸素を用いた。

#### 【0045】

##### 5. 単層膜形成

次に、超音波振動子26を2.4MHzで振動させ、その振動を、水25aを通じて原料溶液24aに伝播させることによって、原料溶液24aを微粒子化させて原料微粒子を生成した。この原料微粒子が、キャリアガスによって成膜室27内に導入され、580℃にて、成膜室27内で反応して、被成膜試料20上に薄膜を形成した。なお、成膜時間は4時間であった。

#### 【0046】



## 6. 評価

上記5.にて得られた  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の相の同定をした。同定は、薄膜用XRD回折装置を用いて、15度から95度の角度で2θ / スキャンを行うことによって行った。測定は、CuKα線をj用いて行った。その結果、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。

### 【0047】

得られた膜につき、カソードルミネッセンス分光装置を用いて、断面CL強度マッピングを実施した。結果を図10に示す。図10から、330nm付近において、良好な発光性を示しており、また、スペクトル半値幅も良好であり、紫外線の取り出し性にも優れていることが分かる。また、レーザーラマン分光測定装置を用いて、ラマンマッピング測定を行った。結果を図11に示す。図11から、得られた膜が良好な結晶性を有することが

10

### 【産業上の利用可能性】

### 【0048】

本発明の紫外線発光材料は、電子部品・電気機器部品、光学・電子写真関連装置、工業部材などあらゆる分野に用いることができるが、特に、紫外線光源に有用である。

### 【符号の説明】

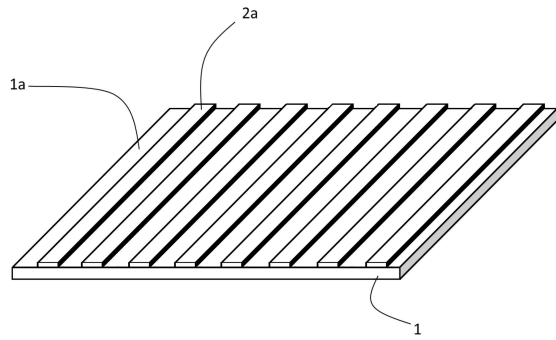
### 【0049】

- 1 結晶基板
- 1a 結晶成長面
- 2a 凸部
- 2b 凹部
- 3 エピタキシャル層
- 4 マスク層
- 5 バッファ層
- 19 ミストCVD装置
- 20 被成膜試料
- 21 試料台
- 22 キャリアガス源
- 23 流量調節弁
- 24 ミスト発生源
- 24a 原料溶液
- 25 容器
- 25a 水
- 26 超音波振動子
- 27 成膜室
- 28 ヒータ

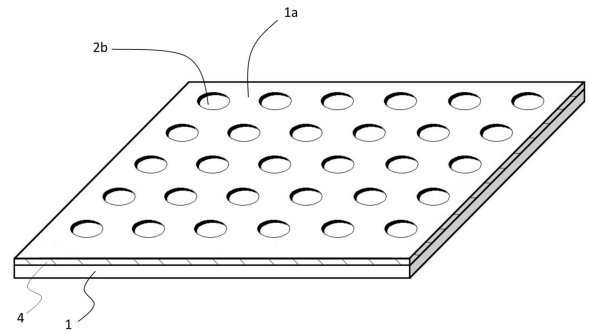
20

30

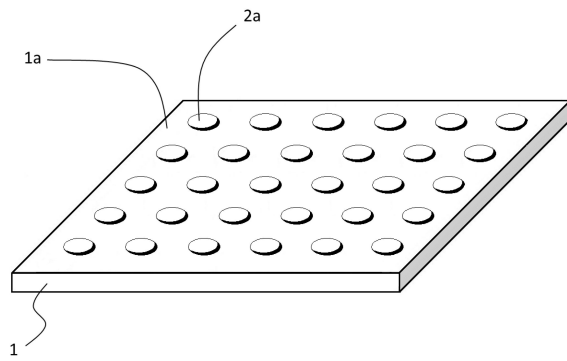
【図 1】



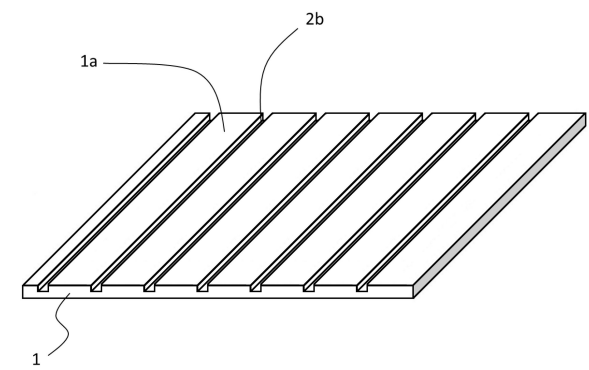
【図 3】



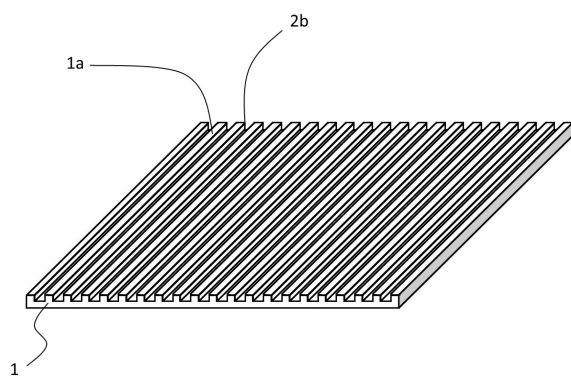
【図 2】



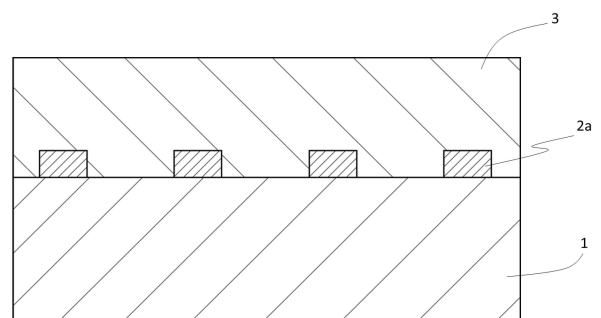
【図 4】



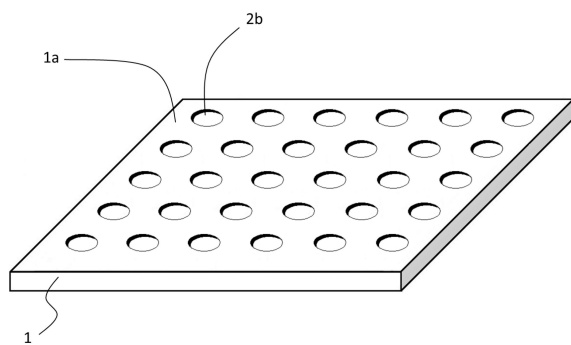
【図 5】



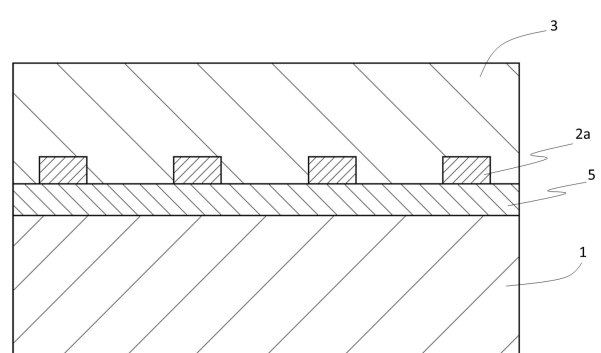
【図 7】



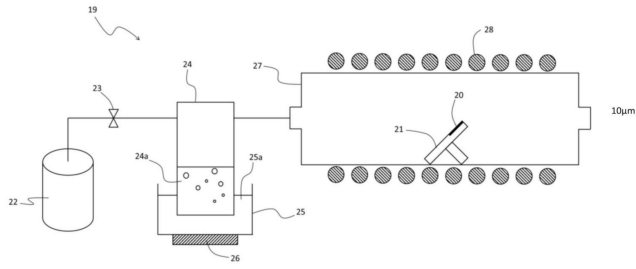
【図 6】



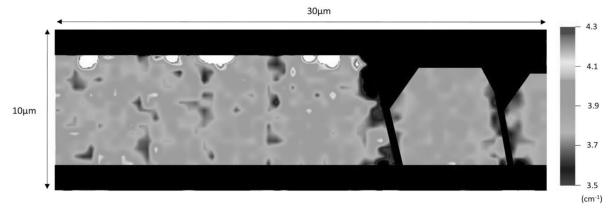
【図 8】



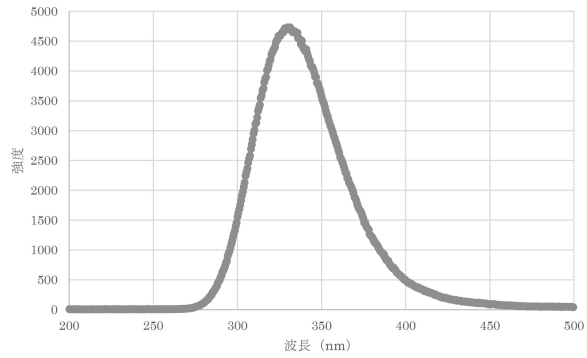
【図 9】



【図 11】



【図 10】



---

フロントページの続き

審査官 安孫子 由美

(56)参考文献 特開2013-245292(JP,A)  
特開2012-064902(JP,A)  
特開2002-164296(JP,A)  
特開2014-234337(JP,A)  
Journal of Crystal Growth, 2014年, 401, 670-672

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K11  
C30B29  
C23C16  
H01L33  
H01J63  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)  
Cinii  
JDreamIII(JST)