



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101978102 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 16

(21) 申请号 200980110142. 0

(22) 申请日 2009. 03. 18

(30) 优先权数据

2008-080629 2008. 03. 26 JP

2008-080639 2008. 03. 26 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/055301 2009. 03. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/119411 JA 2009. 10. 01

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

申请人 独立行政法人物质・材料研究机构

(72) 发明人 关和秀幸 小林纯 宫本美幸

大桥直树 坂口勲 和田芳树

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C30B 29/16(2006. 01)

C30B 19/02(2006. 01)

C30B 33/00(2006. 01)

H01L 21/368(2006. 01)

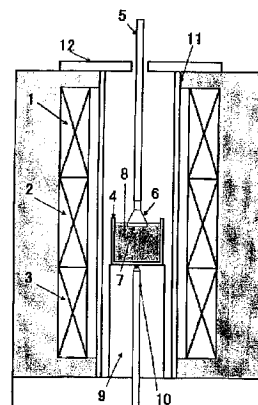
权利要求书 3 页 说明书 33 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制造 ZnO 单晶的方法、由此得到的自支撑 ZnO 单晶晶片、以及自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片和用于其的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法

(57) 摘要

将作为溶质的 ZnO 与溶剂混合使该溶质溶解后,使所得熔液与种晶基板直接接触,连续地或间歇地提起前述种晶基板,从而通过液相外延生长法可将 ZnO 单晶生长在前述种晶基板上。此外,将作为溶质的 ZnO 和 MgO 与溶剂混合使该溶质溶解后,使所得熔液与种晶基板直接接触,连续地或间歇地提起前述种晶基板以通过液相外延生长法使含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长,其后,通过研磨或蚀刻除去基板,研磨或蚀刻前述单晶的液相外延生长的 -c 面侧,从而可得到上述自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片。



1. 一种通过液相外延生长法制造 ZnO 单晶的方法,其特征在于,该方法具有:将作为溶质的 ZnO 与溶剂混合使该溶质溶解后,使所得熔液与种晶基板直接接触的工序;和,连续地或间歇地提起前述种晶基板而使 ZnO 单晶生长在前述种晶基板上的工序。

2. 根据权利要求 1 所述的通过液相外延生长法制造 ZnO 单晶的方法,所述溶剂为 PbO 和 Bi_2O_3 。

3. 根据权利要求 2 所述的制造 ZnO 单晶的方法,所述溶质与溶剂的混合比为溶质:溶剂 = $5 \sim 30\text{mol}\% : 95 \sim 70\text{mol}\%$,作为溶剂的 PbO 与 Bi_2O_3 的混合比为 $\text{PbO} : \text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.1 \sim 95\text{mol}\% : 99.9 \sim 5\text{mol}\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的通过液相外延生长法制造 ZnO 单晶的方法,所述溶剂为 PbF_2 和 PbO。

5. 根据权利要求 4 所述的制造 ZnO 单晶的方法,所述溶质与溶剂的混合比为溶质:溶剂 = $2 \sim 20\text{mol}\% : 98 \sim 80\text{mol}\%$,作为溶剂的 PbF_2 与 PbO 的混合比为 $\text{PbF}_2 : \text{PbO} = 20 \sim 80\text{mol}\% : 80 \sim 20\text{mol}\%$ 。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 任一项所述的制造 ZnO 系单晶的方法,连续地提起种晶基板时的提起速度 V 为 $2 \mu\text{m/hr} \leq V \leq 50 \mu\text{m/hr}$ 。

7. 根据权利要求 1 ~ 5 任一项所述的制造 ZnO 系单晶的方法,间歇地提起种晶基板时的平均提起速度 v 为 $2 \mu\text{m/hr} \leq v \leq 50 \mu\text{m/hr}$ 。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 任一项所述的制造 ZnO 系单晶的方法,所述 ZnO 单晶的膜厚为 $100 \mu\text{m}$ 以上。

9. 根据权利要求 1 ~ 8 任一项所述的制造 ZnO 单晶的方法,所述 ZnO 单晶含有选自由 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素。

10. 根据权利要求 1 ~ 9 任一项所述的制造 ZnO 系单晶的方法,所述 ZnO 单晶的生长方位为 +c 面。

11. 根据权利要求 1 ~ 10 任一项所述的 ZnO 单晶的制造方法,具有如下工序:使所述 ZnO 单晶生长后,通过研磨或蚀刻除去所述种晶基板,将所述单晶的液相外延生长的 -c 面侧研磨或蚀刻至少 $10 \mu\text{m}$ 以上。

12. 一种自支撑 ZnO 单晶晶片,其特征在于,其为通过权利要求 11 所述的制造 ZnO 单晶的方法得到的自支撑 ZnO 单晶晶片,其中,膜厚为 $100 \mu\text{m}$ 以上。

13. 根据权利要求 12 所述的自支撑 ZnO 单晶晶片,Li 浓度相对于晶片的面内方向和厚度方向是均匀的,且为 1×10^{15} 个/ cm^3 以下。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的自支撑 ZnO 单晶晶片,其含有 Ga,载流子浓度为 2.0×10^{17} 个/ $\text{cm}^3 \sim 1.0 \times 10^{19}$ 个/ cm^3 ,且,Li 浓度为 1×10^{15} 个/ cm^3 以下。

15. 根据权利要求 12 或 13 所述的自支撑 ZnO 单晶晶片,其含有 Al,载流子浓度为 2.0×10^{17} 个/ $\text{cm}^3 \sim 1.0 \times 10^{19}$ 个/ cm^3 ,且,Li 浓度为 1×10^{15} 个/ cm^3 以下。

16. 根据权利要求 12 或 13 所述的自支撑 ZnO 单晶晶片,其含有 In,载流子浓度为 2.0×10^{17} 个/ $\text{cm}^3 \sim 3.5 \times 10^{17}$ 个/ cm^3 ,且,Li 浓度为 1×10^{15} 个/ cm^3 以下。

17. 一种含 Mg 的 ZnO 系自支撑混合单晶晶片,其特征在于,其具有厚度 $50 \mu\text{m}$ 以上的板状形状,具有相对于板的厚度方向和面内方向的任一方向均具有均匀的 Zn 和 Mg 的化学组成,且,正反面中至少 1 面具有可外延生长的平坦性。

18. 根据权利要求 17 所述的含 Mg 的 ZnO 系自支撑混合单晶晶片,带隙 (Eg) 值相对于晶片的面内方向和厚度方向是均匀的,且,超过 3.30eV。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的含 Mg 的 ZnO 系自支撑混合单晶晶片,Li 浓度相对于晶片的面内方向和厚度方向是均匀的,且为 1×10^{15} 个 /cm³ 以下。

20. 根据权利要求 17 ~ 19 任一项所述的含 Mg 的 ZnO 系自支撑混合单晶晶片,其含有选自 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素。

21. 一种通过液相外延生长法制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,其特征在于,该方法具有:在将作为溶质的 ZnO 和 MgO 与溶剂混合使该溶质熔解后,使所得熔液与种晶基板直接接触的工序;和,连续地或间歇地提起所述种晶基板以将含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长在所述种晶基板上的工序。

22. 根据权利要求 21 所述的通过液相外延生长法制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,所述溶剂为 PbO 和 Bi₂O₃。

23. 根据权利要求 22 所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,所述溶质与溶剂的混合比为仅换算成 ZnO 表示的溶质:溶剂 = 5 ~ 30mol% : 95 ~ 70mol%,作为溶剂的 PbO 与 Bi₂O₃ 的混合比为 PbO : Bi₂O₃ = 0.1 ~ 95mol% : 99.9 ~ 5mol%。

24. 根据权利要求 21 所述的通过液相外延生长法制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,所述溶剂为 PbF₂ 和 PbO。

25. 根据权利要求 24 所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,所述溶质与溶剂的混合比为仅换算成 ZnO 表示的溶质:溶剂 = 2 ~ 20mol% : 98 ~ 80mol%,作为溶剂的 PbF₂ 与 PbO 的混合比为 PbF₂ : PbO = 80 ~ 20mol% : 20 ~ 80mol%。

26. 根据权利要求 21 ~ 25 任一项所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,连续地提起种晶基板时的提起速度 V 为 $2 \mu\text{m/hr} \leq V \leq 50 \mu\text{m/hr}$ 。

27. 根据权利要求 21 ~ 25 任一项所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,间歇地提起种晶基板时的平均提起速度 v 为 $2 \mu\text{m/hr} \leq v \leq 50 \mu\text{m/hr}$ 。

28. 根据权利要求 21 ~ 27 任一项所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,所述含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的膜厚为 100 μm 以上。

29. 根据权利要求 21 ~ 28 任一项所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,所述含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的生长方位为 +c 面。

30. 根据权利要求 21 ~ 29 任一项所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,该方法具有如下工序:在使所述含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长后,通过研磨或蚀刻除去所述种晶基板,将所述单晶的液相外延生长的 -c 面侧研磨或蚀刻至少 10 μm 以上。

31. 一种制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶层叠体的方法,其特征在于,通过权利要求 30 所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法制造自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶后,将其作为种晶基板使用,在该基板上进一步使 ZnO 或含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长。

32. 一种含 Mg 的 ZnO 系自支撑混合单晶晶片,其特征在于,其为通过权利要求 30 所述的含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的制造方法得到的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,其具有 50 μm 以上的板状形状,具有相对于板的厚度方向和面内方向的任一方向均具有均匀的 Zn 和 Mg 的化学组成,且,正反面中至少 1 面具有可外延生长的平坦性。

33. 根据权利要求 32 所述的含 Mg 的 ZnO 系自支撑混合单晶晶片,带隙 (Eg) 值相对于

晶片的面内方向和厚度方向是均匀的,且,超过 3.30eV。

34. 根据权利要求 32 或 33 所述的含 Mg 的 ZnO 系自支撑混合单晶晶片,Li 浓度相对于晶片的面内方向和厚度方向是均匀的,且为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下。

35. 根据权利要求 32 ~ 34 任一项所述的含 Mg 的 ZnO 系自支撑混合单晶晶片,其含有选自由 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素。

制造 ZnO 单晶的方法、由此得到的自支撑 ZnO 单晶晶片、以及自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片和用于其的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及 ZnO 系半导体材料,特别涉及光学领域、电气/电子工业领域中有用的制造 ZnO 单晶的方法和由此得到的自支撑 ZnO 单晶晶片。进而,本发明特别涉及光学领域、电气/电子工业领域中有用的组成均匀性高的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片和用于其的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法。

背景技术

[0002] 一直以来,在具有各种功能的光/电子装置中逐渐使用 Si、GaAs 和 GaN 等。最近,使用了 GaN 的发光装置和电子装置开发正火热进行。另一方面,着眼于氧化物,ZnO 一直用于压敏电阻、气体传感器、防晒霜等,但最近由于其光学特性、电子元件特性和压电特性,实现了对光学元件、电子元件、压电元件和透明电极等中的应用,受到瞩目。特别是已知 ZnO 与 GaN 同样具有直接过渡型的 $3.3 \sim 3.4\text{eV}$ 的带隙,且发出 380nm 的紫外光,因而研究开发了发出由蓝色至紫外区域的短波长的光的发光元件用半导体的用途和应用。

[0003] 此外,ZnO 系半导体单晶层叠体中,与场效应晶体管不同的未施加电场的状态下使半导体之间接触以产生电荷分离的方法之一有调制掺杂法。例如,日本特开 2005-72067 号公报(专利文献 1)中公开了一种半导体材料,其通过将带隙较宽且电子浓度高的半导体与带隙较窄且电子迁移率高的半导体层叠,诱导从电子浓度高的半导体向电子迁移率高的半导体的电荷迁移,从而使具有高迁移率的层因电子迁移而同时满足高的电子浓度和高电子迁移率。

[0004] 进而公开了,为了制造使用了 ZnO 的紫外线发光装置,通过脉冲激光沉积法在生长温度 600°C 下得到具有较宽带隙的 II-VI 族半导体混晶的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$,通过调整组成 x 可得到比 ZnO 更宽的带隙(A. Ohtomo et.al, Applied Physics Letters, Vol. 72, No. 19, 11May 1998, 2466-2468)(非专利文献 1)。此外,在考虑发光元件中的应用时,为了提高发光效率,有必要采用双异质结构。通过采用上述结构,载流子的封闭和光提取效率得以提高,发光效率提高。为了形成上述结构,有必要用带隙高的 n 层和 p 层夹入发光层,因此,需要带隙比 ZnO 更高的 ZnO 系混合单晶,同时需要 n 型和 p 型的 ZnO 单晶。

[0005] 为了发挥 ZnO 系半导体单晶的电子元件特性和光学元件特性,需要高的结晶性。ZnO 系半导体单晶以往通过使用 ZnO、 ScAlMgO_4 和蓝宝石等的绝缘性基板的气相生长法使其生长。为了实现高的结晶性,有必要使用晶格不匹配少的基板。为此,期望将 ZnO 单晶作为基板使用。但是,市售的 ZnO 单晶基板通过水热合成法生长,无法避开基于作为矿化剂使用的 LiOH 中的 Li 混入到 ZnO 单晶中。ZnO 中的 Li 容易扩散,具有装置运转时 Li 迁移使装置工作不稳定的问题,ZnO 基板中的 Li 越少越好。于是,日本特开 2007-204324 号公报(专利文献 2)中公开了,在后退火(post growth anneal)中,降低水热合成基板内的 Li 浓度的方法。在上述公报中记载有,在 1100°C 下退火 $1 \sim 2$ 小时则可将 ZnO 中的 Li 浓度降低

8.4×10^{16} 个 / $\text{cm}^3 \sim 2.0 \times 10^{17}$ 个 / cm^3 左右, 在 1300°C 下退火处理 2 小时左右, 则可将 ZnO 中的 Li 浓度降低 9×10^{14} 个 / cm^3 左右。根据上述公报, 通过退火处理是可以降低 Li 浓度的。但是, 该方法中, 由于必需退火工序, 因而工序复杂, 此外存在即便实施退火处理, Li 也残留 1×10^{15} 个 / cm^3 左右的问题。

[0006] 另一方面, 如果可通过使膜厚较厚的 ZnO 系半导体单晶生长、其后通过研磨或蚀刻除去水热合成基板而使该 ZnO 系半导体单晶自支撑化, 则可显著降低来自水热合成基板的 Li 杂质的混入。进而, 如果可以同时掺杂可赋予导电性的杂质、并使其自支撑化, 则可提供 Li 浓度低且具有导电性的自支撑导电性 ZnO 单晶晶片。

[0007] 本发明人等先前申请了《利用液相生长法的制造 ZnO 单晶的方法》(国际公开第 2007/100146 号小册子(专利文献 3))。若使用该公报记载的发明, 则可生长膜厚较厚的 ZnO 单晶。但是, 使用该发明时, 在以无裂纹 (Crack-Free) 制造自支撑 ZnO 单晶时, 可知成品率较低。本发明人等进行了深入研究, 可知在保持基板的 Pt 夹具附近的熔剂析出是成品率降低的主要原因。可见, 若使用本发明人等申请的方法, 当使膜厚较厚的 ZnO 单晶生长、除去生长所使用的基板时, 可制造自支撑的 ZnO 单晶, 但具有如下问题: 将析出到生长所使用的 Pt 夹具上的熔剂成分作为基点的裂纹在生长、冷却和研削 / 研磨过程中产生。

[0008] 本发明人等对上述问题进行深入研究, 发现存在以下问题。使用图 1 进行说明。以往的方法中, 由于将氧化锌 A-1 作为基板使结晶层液相外延 (Liquid phase epitaxial: LPE) 生长 (以下, 有时将生长的结晶层称为“LPE 层”。), 在生长后, 成为水热合成基板中的 Li 浓度减少的 B-3 部和具有原来的 Li 浓度的 B-1 部。此外, 在使 LPE 层 B-2 生长时, 在初期生长的部分水热合成基板中的 Li 扩散, 在 LPE 生长膜中形成有 Li 浓度增加的 B-4 层。因此, 仅除去 B-1 和 B-3, 则所得自支撑基板由本来应得到的 LPE 层 B-2 和 Li 扩散层 B-4 构成。将其作为生长用基板形成光学元件或电子元件时, 由于 Li 浓度比 B-2 稍高的 B-4 层, 所以使装置特性不稳定化。

[0009] 此外, 在 ZnO 基板和生长的杂质掺杂 ZnO 膜中, 产生较多晶格不匹配, 即便形变缓和的面也需要厚膜生长。但是, 气相生长中生长速度较低, 厚膜生长极其困难。另一方面, 液相生长法中, 可通过控制过饱和度来控制生长速度, 可使生长速度较高。

[0010] 另一方面, 如前所述, 气相生长和液相生长中, 大多将绝缘性材料用作基板。因此, 为了形成使用 ZnO 系混合单晶的电子元件、光学元件, 有必要对在同一方向形成电极等进行研究。该方法中, 电子元件、光学元件的制作工序较为复杂, 是成本高的主要原因, 且具有 n 型接触层 (n+) 层的一部分电场集中、元件寿命变短等问题。但是, 若可使用绝缘性基板使具有导电性的 ZnO 膜较厚生长、通过研磨等除去不需要的绝缘性基板时, 则可在正反面形成电极, 在装置的制作工序中在装置特性和寿命方面也可期待性能提高 (参照图 2)。

[0011] 进而, 作为上述材料研究的 ZnO 系半导体单晶及其层叠体, 通过非热平衡生长即气相生长法来生长 (例如日本特开 2003-046081 号公报 (专利文献 4)), 无法避免非热平衡生长缺陷的混入, 结晶品质难言充分。现有的半导体元件一例的电场效果晶体管、pn 接合发光元件等中, 其结晶性与光学特性和半导体特性有较大相关。如前所述使用气相生长法的结晶的结晶品质并不充分, 因此存在无法充分发挥固有性能的问题。因此, 为了适用于上述用途等并使其发展, 确立结晶品质高的 ZnO 单晶的制造方法成为了重要的课题。

[0012] 作为使 ZnO 系半导体单晶生长的方法, 以往, 使用溅射法、CVD 法和 PLD 法等。这

些方法中, ZnO 系半导体层的生长方位为 $-c$ 面方位。 $-c$ 面生长中, 存在难以接纳受体的问题 (Maki et al. Jpn. J. Appl. Phys. 42(2003) 75-77) (非专利文献 2)。ZnO 系半导体层的情形中, n 型生长比较容易, 但考虑到 p 型生长困难, $-c$ 面生长中, 存在生长 p 型层更困难的问题。

[0013] 此外, 本发明人等进行深入研究, 结果通过研究溶质和溶剂的组成而成功通过液相外延 (Liquid phase epitaxial: LPE) 生长法使含 Mg 的 ZnO 系混合单晶厚膜生长。但是, 仅在生长混晶层后、除去基板, 则在所得自支撑含 Mg 的 ZnO 混合单晶的外表面和内表面有些许的带隙差, 无法得到设想的透光率。

[0014] 本发明人等对上述问题进行深入研究, 发现有以下问题。再次使用图 1 进行说明。以往的方法中, 由于将氧化锌 A-1 作为基板使混晶结晶 LPE 生长, 因而生长后 Mg 扩散到 A-1 的水热合成基板侧, 且原本是 A-1 的物质由保持了作为纯氧化锌的状态的 B-1 部分和 Mg 扩散而成的 B-3 部分构成。此外, 使混晶层 B-2 生长时, 与 Mg 相对基板扩散、且在基板侧形成扩散层 B-3 同样, 从初期生长的部分开始, 在混晶生长层侧也形成 Mg 浓度降低的扩散层 B-4。因此, 仅除去 B-1 和 B-3, 则自支撑含 Mg 的 ZnO 混合单晶由本来应得到的混晶层 B-2 和扩散层 B-4 构成。将其作为近紫外线透明的基板形成光学元件或电子元件时, 由于与 B-2 相比带隙稍窄的 B-4, 得不到充分的透光率。此外, 用于 LPE 生长的水热合成基板如前所述含有杂质 Li, 尤其在基板外表面形成有 Li 杂质浓缩层。因此, 在 B-4 层形成 Li 的扩散层, 组成变得不均匀。

[0015] 此外, 作为 ZnO 系 LED 生长用基板, 与生长的 ZnO 晶格匹配、且透明的基板对 LED 光在光取出效率方面也是最适合的。因此, 仅由含 Mg 的 ZnO 系混合单晶构成、且带隙比 ZnO 更大的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶是适合的。

[0016] 作为使 ZnO 系混合单晶及其层叠体生长的方法, 以往, 使用溅射法、CVD 法和 PLD 法等。这些方法中, ZnO 系半导体层的生长方位为 $-c$ 面方位。但是, $-c$ 面生长中, 存在难以接纳受体的问题 (Maki et al. Jpn. J. Appl. Phys. 42(2003) 75-77) (非专利文献 2)。ZnO 系半导体层的情形中, n 型生长比较容易, 但考虑到 p 型生长困难, $-c$ 面生长中, 存在生长 p 型层更困难的问题。此外, $-c$ 面生长膜为氧面, 因而存在难以迅速控制由酸导致的蚀刻速度, 且难以进行平坦性高的蚀刻的问题。

[0017] 此外, 以氧化物半导体为中心, 研究透明电子装置。 p -Si 的带隙窄、由光照射产生光载流子, 其由于误操作的原因, 由 p -Si 形成的 TFT 中, 必需用于阻挡光的金属掩模。因此, 使用了 p -Si 的 TFT 中, 得不到透光性。与此相对, 利用了不吸收可见光的半导体的 TFT, 不受光的影响且可期待正常的工作。现在, 液晶面板用 TFT 由 p -Si 组成, 由于该金属掩模的存在, 可透过光的部分的比例为 50% 左右。因此, 认为通过获得不需要金属掩模的透明 TFT, 可改善其能量效率。

[0018] 另一方面, 使用了氧化锌的 TFT 中, 还存在由于吸收端的波长仅处于可见光的范围, 因而白色的再现性差这样的报告, 以及也有多晶氧化锌中迁移率差的意见。

[0019] 另外已知, 含 Mg 的 ZnO 系混合单晶中, 在至 1000°C 左右的高温下进行结晶生长时, 热力学上可得到的、稳定的 $Mg/(Zn+Mg)$ 比 x 为 $0 < x < 0.15$ (H. Ryoken et. al., Journal of Crystal Growth 287(2006) 134-138) (非专利文献 3)。

[0020] 专利文献 1: 日本特开 2005-72067

- [0021] 专利文献 2 :日本特开 2007-204324
- [0022] 专利文献 3 :国际公开第 2007/100146 号小册子
- [0023] 专利文献 4 :日本特开 2003-046081
- [0024] 非专利文献 1 :A. Ohtomo et. al, Applied Physics Letters, Vol. 72, No. 19, 11May 1998, 2466-2468
- [0025] 非专利文献 2 :Maki et al. Jpn. J. Appl. Phys. 42(2003)75-77
- [0026] 非专利文献 3 :H. Ryoken et. al., Journal of Crystal Growth 287(2006)134-138

发明内容

[0027] 发明要解决的问题

[0028] ZnO 水热合成基板中混入基于矿化剂的 Li, 将其作为基板进行 ZnO 单晶的 LPE 生长时, 存在 Li 向 LPE 生长膜侧扩散的问题。进而, 使用 LPE 生长法使膜厚较厚的 ZnO 单晶生长之后, 即便通过研磨或蚀刻除去基板部分 Li 也向生长膜侧扩散, 因此, 即便将 LPE 生长膜自支撑化也有基于 Li 的装置特性不稳定化的问题。进而, 为了制作自支撑 ZnO 单晶而进行膜厚较厚的 ZnO 单晶的 LPE 生长时, 存在如下问题: 发生以 Pt 夹具作为基点的熔剂析出, 容易产生以熔剂析出部为基点的生长中、冷却中和研削 / 研磨中的裂纹。

[0029] 在这样的背景之下, 期望提供 Li 浓度低的自支撑 ZnO 单晶。

[0030] 本发明人等为了得到可自支撑化的 ZnO 系混合单晶及其层叠体而进行了深入研究。其结果发现, 仅在生长混晶层之后除去基板时, 在所得自支撑含 Mg 的 ZnO 混合单晶的外表面和内表面有些许带隙差, 无法得到设想的透光率, 且, 在自支撑含 Mg 的 ZnO 混合单晶的外表面和内表面有杂质浓度的不同, 这可能是带来光物性、电物性的变化的原因。该方法中有以下问题。用图 3 进行说明。以在高品质的结晶质 A-2 外表面存在通过研磨或外表面处理产生的污染层或结晶性劣化层、即 A-3 的结构的氧化锌作为基板使混晶结晶 LPE 生长, 因此, 生长后, 基板侧的外表面部、即 D-3 部为如下的层: 存在从生长层扩散而来的 Mg 和从污染层扩散而来的杂质的层。此外, LPE 生长后的水热合成基板以高品质氧化锌层 D-1 和扩散 / 污染层 D-3 构成。另一方面, 在使混晶层生长时, 相对于水热合成基板 Mg 从初期生长的部分扩散, 且, 杂质从基板的污染层 A-3 扩散, 因此, 与基板侧出现扩散层 D-3 同样, 在混晶生长层侧形成 Mg 浓度降低、杂质混入的扩散层 D-4。仅除去 D-1 和 D-3 时, 自支撑含 Mg 的 ZnO 混合单晶由如下层构成: 本来应得到的 Li 污染水平保持为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下的混晶层 E-2, 和, 具有超过其的 Li 浓度、且具有低于 E-2 层的 Mg 浓度的扩散层 E-4。将其作为近紫外线透明的基板形成元件时, 由于是与 E-2 相比带隙稍窄、且 Li 较多的 E-4, 因而得不到充分的透光率。在这样的背景之下, 期望提供还包含作为杂质混入的 Li、具有均匀组成的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶及其层叠体。

[0031] 用于解决问题的方案

[0032] 上述问题可通过以下的本发明来解决。

[0033] 本发明的第 1 实施方式为, 一种通过液相外延生长法的制造 ZnO 单晶的方法, 其特征在于, 该方法具有: 混合作为溶质的 ZnO 和溶剂并使该溶质熔解后, 使所得熔液与种晶基板直接接触的工序; 和, 连续地或间歇地提起前述种晶基板而使 ZnO 单晶生长在前述种晶基板上的工序。前述溶剂优选为 PbO 和 Bi_2O_3 的组合、或为 PbF_2 和 PbO 的组合。

[0034] 本发明的第2实施方式为,一种自支撑 ZnO 单晶晶片,其特征在于,其为通过上述本发明的第1实施方式所述的制造 ZnO 单晶的方法得到的自支撑 ZnO 单晶晶片,其膜厚为 100 μm 以上。

[0035] 另外,本说明书中,“自支撑”这一用语是指:通过研磨和/或、蚀刻将生长所使用的种晶基板除去,仅由生长层构成。此外,“连续地”这一用语是指:在提起种晶基板的工序中其提起速度是恒定的;“间歇地”这一用语是指:在提起种晶基板的工序中提起速度是变化的。此外,“溶质”这一用语是指:制作溶液时溶于溶剂的物质;该“溶剂”这一用语是指:制作溶液时溶解的物质的介质。

[0036] 本发明的第3实施方式为,一种自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,其特征在于,其具有厚度 50 μm 以上的板状形状,相对于板的厚度方向和面内方向的任一方向均具有均匀的 Zn 和 Mg 的化学组成,且,正反面中至少 1 面具有可外延生长的平坦性。

[0037] 本发明的第4实施方式为,使用液相外延生长法的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法,其特征在于,该方法具有:混合作为溶质的 ZnO 和 MgO 以及溶剂并使该溶质熔解后,使所得熔液与种晶基板直接接触的工序;和,连续地或间歇地提起前述种晶基板而使含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长在前述种晶基板上的工序。前述溶剂优选为 PbO 和 Bi_2O_3 的组合、或为 PbF_2 和 PbO 的组合。本发明的第5实施方式为,一种自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,其特征在于,其为通过上述第4实施方式所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法得到的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,其具有厚度 50 μm 以上的板状形状,相对于板的厚度方向和面内方向的任一方向均具有均匀的 Zn 和 Mg 的化学组成,且,正反面中至少 1 面具有可外延生长的平坦性。

[0038] 另外,本说明书中,“含 Mg 的 ZnO 系混合单晶”这一用语是指:具有 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($0 < x < 0.15$) 的组成的单晶。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明优选的实施方式,可得到膜厚较厚的 ZnO 单晶。使 ZnO 单晶生长后,通过研磨或蚀刻除去种晶基板,研磨或蚀刻前述单晶的液相外延生长的 $-c$ 面侧以得到 Li 浓度低的自支撑 ZnO 单晶。所得自支撑 ZnO 单晶适合原样作为晶片、或作为 ZnO 系混合单晶的种晶基板等使用。

[0041] 本发明的优选的实施方式的自支撑 ZnO 单晶晶片,其结晶性高,可在保持较高载流子迁移率的情况下控制载流子浓度。此外,可降低 Li 从基板扩散,可控制装置工作时的不稳定运转。进而,由于自支撑化, $+c$ 面和 $-c$ 面的任一面均可用于装置制作基板外表面,可选择适于作为目标的装置的生长面。

[0042] 此外,根据本发明优选的实施方式,可得到带隙比 ZnO 宽、可确保对从可见光至近紫外的透明性的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶。所得自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶由于为单晶,因而可实现多晶得不到的高的迁移率,适合用作晶片等。

[0043] 本发明的优选的实施方式的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,其结晶性高,可在保持较高载流子迁移率的状态下控制载流子。此外,由于除去了组成不均匀层, Zn 和 Mg 的组成变均匀,可提高近紫外区域的透过率,因此,可提高使用了 ZnO 的 LED 等发光元件的光取出效率。此外,可降低 Li 从基板扩散,可抑制装置工作时的不稳定运转,且通过含有选自 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素而可赋予导电性。进而,由于自支撑

化,+c 面和 -c 面的任一面均可用于装置制作基板外表面,可选择适于作为目的装置的生长面。从以上特性出发,还可作为对可见光透明的透明 TFT 使用。本发明的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片今后可用于长远发展的电子元件、光学元件。

附图说明

[0044] 图 1 为用于说明自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶制造时的问题的示意截面图。

[0045] 图 2 为表示现有的元件结构和使用本发明中得到的含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的元件结构的结构图。

[0046] 图 3 为用于说明自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶制造时的问题的示意截面图。

[0047] 图 4 为本发明的实施例和比较例中使用的炉的结构图。

[0048] 附图标记说明

[0049] 1:上段加热器;2:中段加热器;3:下段加热器;4:Pt 坩埚;5:升降轴;6:基板座;7:基板;8:熔液;9:坩埚台;10:热电偶;11:炉心管;12:炉盖

具体实施方式

[0050] 以下,对本发明进行详细说明。

[0051] 本发明的第 1 实施方式为,通过液相外延生长法的制造 ZnO 单晶的方法,其特征在于,该方法具有:混合作为溶质的 ZnO 和溶剂并使该溶质熔解后,使所得熔液与种晶基板直接接触的工序;和,连续地或间歇地提起前述种晶基板而使 ZnO 单晶生长在前述种晶基板上的工序。

[0052] 为了制造自支撑 ZnO 单晶,需要 ZnO 单晶的厚膜生长。为了将所制造的自支撑 ZnO 单晶供于其后的装置制造,有必要具有处理时不产生裂纹等的厚度,该厚度最低为 50 μm 左右。为了种晶基板的研磨后得到的自支撑 ZnO 单晶具有 50 μm 的厚度,考虑到正反面的研磨材料而有必要为 100 μm 左右以上的生长膜厚。使用本发明人等先前申请的《利用液相生长法制造 ZnO 单晶的方法》(国际公开第 2007/100146 号小册子)的方法时,可生长具有 100 μm 以上的膜厚的 ZnO 单晶。该方法中,通过使用 Pt 夹具保持水热合成基板、并将基板外表面与熔液外表表面接触,使其外延生长。但是,Pt 夹具由于导热性高,因而 Pt 夹具周围的温度降低,其结果可知,Pt 夹具附近容易熔剂析出。熔剂析出时,熔剂成分纳入生长膜中,在生长、冷却和研磨/蚀刻中产生将其作为基点的裂纹,成品率降低。

[0053] 为了解决该问题,本发明人等进行了深入研究,知晓了在生长中将保持有种晶基板的 Pt 夹具连续地或间歇地提起从而减少了熔液与 Pt 夹具接触的时间,可降低熔剂混入到膜中,其结果,可抑制生长中和研磨/蚀刻中的裂纹产生。作为轴的提起方法,可采用连续地或间歇地任一种,连续地轴提起在稳定生长方面是优异的。

[0054] 连续地提起种晶基板时的提起速度 V 适合为 2 $\mu\text{m/hr}$ 以上 50 $\mu\text{m/hr}$ 以下。更优选为 4 $\mu\text{m/hr}$ 以上 20 $\mu\text{m/hr}$ 以下,进而优选为 6 $\mu\text{m/hr}$ 以上 10 $\mu\text{m/hr}$ 以下。不足 2 $\mu\text{m/hr}$ 时,轴提起带来的熔剂卷入降低效果少,超过 50 $\mu\text{m/hr}$ 时,有基板脱离熔液外表面的可能性。间歇地提起种晶基板时,优选其平均速度为上述范围。即,间歇地提起种晶基板时的平均提起速度 v 适合为 2 $\mu\text{m/hr}$ 以上 50 $\mu\text{m/hr}$ 以下,更优选为 4 $\mu\text{m/hr}$ 以上 20 $\mu\text{m/hr}$ 以下,进而优选为 6 $\mu\text{m/hr}$ 以上 10 $\mu\text{m/hr}$ 以下。

[0055] 可使用的溶剂只要是可溶解作为溶质的 ZnO 则没有特别限制,优选为 PbO 和 Bi₂O₃ 的组合、或为 PbF₂ 和 PbO 的组合。上述溶质与溶剂的混合比优选仅换算成 ZnO 表示的溶质:溶剂 = 5 ~ 30mol% : 95 ~ 70mol%,更优选为溶质浓度为 5mol% 以上 10mol% 以下。溶质浓度不足 5mol% 时,生长速度慢,超过 10mol% 时,生长温度变高,有时溶剂蒸发量变多。

[0056] 本发明的优选的实施方式中,为一种通过液相外延生长法的制造 ZnO 单晶的方法,其特征在于,该方法具有:将作为溶质的 ZnO 与作为溶剂的 PbO 和 Bi₂O₃ 混合并使该溶质溶解后,使所得熔液与种晶基板直接接触的工序;和,连续地或间歇地提起前述种晶基板而使 ZnO 单晶生长在前述种晶基板上的工序。本发明的优选的实施方式中,上述溶质与作为溶剂的 PbO 和 Bi₂O₃ 的混合比为溶质:溶剂 = 5 ~ 30mol% : 95 ~ 70mol%,作为溶剂的 PbO 与 Bi₂O₃ 的混合比 PbO : Bi₂O₃ = 0.1 ~ 95mol% : 99.9 ~ 5mol%。作为溶剂组成,更优选为 PbO : Bi₂O₃ = 30 ~ 90mol% : 70 ~ 10mol%,特别优选为, PbO : Bi₂O₃ = 60 ~ 80mol% : 40 ~ 20mol%。单独为 PbO 或 Bi₂O₃ 的溶剂时,液相生长温度变高,因此优选为具有上述这样的混合比的 PbO 和 Bi₂O₃ 混合溶剂。作为溶质的 ZnO 与作为溶剂的 PbO 和 Bi₂O₃ 的混合比更优选为,溶质浓度为 5mol% 以上 10mol% 以下。溶质浓度不足 5mol% 时,生长速度慢,超过 10mol% 时,生长温度有时变高。

[0057] 本发明的优选的实施方式中,为一种使用液相外延生长法的制造 ZnO 单晶的方法,其特征在于,该方法具有:作为溶质的 ZnO 与作为溶剂的 PbF₂ 和 PbO 混合并使该溶质溶解后,使所得熔液与种晶基板直接接触的工序;和,连续地或间歇地提起前述种晶基板而使 ZnO 单晶生长在前述种晶基板上的工序。本发明的优选的实施方式中,作为溶质的 ZnO 与作为溶剂的 PbF₂ 和 PbO 的混合比为溶质:溶剂 = 2 ~ 20mol% : 98 ~ 80mol%,作为溶剂的 PbF₂ 与 PbO 的混合比 PbF₂ : PbO = 80 ~ 20mol% : 20 ~ 80mol%。溶剂的混合比 PbF₂ : PbO = 80 ~ 20mol% : 20 ~ 80mol% 时,可抑制作为溶剂的 PbF₂ 和 PbO 的蒸发量,其结果,溶质浓度的变化少,因此可稳定地使 ZnO 单晶生长。作为溶剂的 PbF₂ 与 PbO 的混合比,更优选为 PbF₂ : PbO = 60 ~ 40mol% : 40 ~ 60mol%。作为溶质的 ZnO 与作为溶剂的 PbF₂ 和 PbO 的混合比更优选溶质为 5 ~ 10mol%。溶质浓度不足 5mol% 时,生长速度慢,超过 10mol% 时,溶解溶质成分的温度变高,有时溶剂蒸发量变多。本发明中,使用液相生长法。该液相生长法与气相生长法不同,无需真空体系,因此,可以以低成本制造 ZnO 单晶,且是热平衡生长,因而可使具有高结晶性的 ZnO 单晶生长。此外,通过控制过饱和度,可控制生长速度,可实现比较高的生长速度。

[0058] 本发明的优选的实施方式中,上述 ZnO 单晶包含少量的异种元素。ZnO 通过掺杂异种元素可表现其特性并使其变化。本发明的优选的实施方式中,添加选自 Li、Na、K、Cs、Rb、Be、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、N、P、As、Sb、Bi、B、Tl、Cl、Br、I、Mn、Fe、Co、Ni、Cd、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系元素等组成的组中的一种以上的元素。添加量相对于作为溶质使用的 ZnO 为 20mol% 以下,优选为 10mol% 以下,更优选为 1mol% 以下。通过添加异种元素,有 p 型半导体、n 型半导体、磁性半导体、导电率的控制、压敏电阻应用、压电体应用、电场发光元件和透明 TFT 中的应用等。

[0059] 本发明的优选的实施方式中,作为生长用基板即种晶基板使用 ZnO 单晶。作为 ZnO 单晶生长用基板,只要是具有与 ZnO 同一类的结晶结构、生长薄膜与基板不反应的基板则可使用。可列举例如,蓝宝石、LiGaO₂、LiAlO₂、LiNbO₃、LiTaO₃、ScAlMgO₄、GaN、ZnO 等。但

是,考虑到本发明的目的单晶为 ZnO 单晶时,使用了基板和生长结晶的晶格匹配度高的 ZnO 基板的同质外延生长在结晶性、形变的减少、生长膜的翘曲的减少和杂质从基板的扩散量减少方面是优选的。

[0060] 本发明的优选的实施方式中,ZnO 单晶的生长方位为 +c 面。

[0061] 本发明的优选的实施方式中,在种晶基板上生长 ZnO 单晶后,可通过研磨或蚀刻将生长所使用的种晶基板除去以使其自支撑化。此时,通过除去与生长基板接近的 -c 面侧至少 10 μm 、优选为 20 μm 以上,可除去从基板侧开始的 Li 扩散层。作为基板除去方法,可采用研磨或蚀刻的任一种方法,适合的是容易膜厚管理的研削+研磨。水热合成基板上生长 ZnO 单晶。为了在研磨或蚀刻后制成 50 μm 左右的膜厚,有必要在生长阶段为 100 μm 左右的膜厚。生长后,可将基板侧用蜡 (WAX) 固定于陶瓷板上,用研削器将液相外延生长面平坦化。将 LPE 面侧 (+c 面) 重新粘贴到陶瓷板上,用研削器研削除去相当于基板的厚度,从而仅留下液相外延生长膜,可通过研磨和抛光对正反面进行研磨。此时,LPE 生长膜的水热合成基板侧通过研磨优选为 10 μm 、更优选为 20 μm 以上而可除去从水热合成基板的 Li 扩散层。

[0062] 本发明的优选的实施方式中,上述 ZnO 单晶含有选自 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素。通过含有选自 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素,可表现导电性。如果通过研磨或蚀刻等除去生长中使用的基板,则成为自支撑导电性基板,可在电子元件、光学元件的正反面形成电极。

[0063] 本发明的第 2 实施方式为,一种自支撑 ZnO 单晶晶片,其特征在于,其为通过上述本发明的第 1 实施方式所述的制造 ZnO 单晶的方法得到的自支撑 ZnO 单晶晶片,其膜厚为 100 μm 以上。厚度不足 100 μm 时,无法确保研磨后的厚度为 50 μm ,难以供于其后的装置工序。厚度的上限没有规定,超过 500 μm 时生长时间变长。

[0064] 本发明的优选的实施方式中,通过第 1 实施方式记载的制造 ZnO 单晶的方法得到的自支撑 ZnO 单晶晶片的 Li 浓度,相对于晶片的面内方向和厚度方向是均匀的,且,优选为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下,更优选为 1×10^{14} 个 / cm^3 以下。这里,Li 浓度为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下且是均匀的是指:使装置工作不稳定化的 Li 浓度以全部自支撑化膜计为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下。Li 浓度的均匀性可如下求得。可通过动态二次离子质谱法 (dynamic SIMS) 测定自支撑化处理后的正反面多个点的 Li 浓度来判断正反面内 Li 浓度均匀性,进而,可通过动态二次离子质谱法测定正反面 Li 浓度均匀性后的样品沿 c 面垂直切断得到的截面的 Li 浓度来判断膜厚方向的 Li 浓度均匀性。

[0065] 本发明的优选的实施方式中,上述自支撑 ZnO 单晶晶片的正反面至少 1 面的平坦性只要为可外延生长的程度即可。例如,ZnO 单晶晶片的任意的位罝中 50 μm 见方的外表面粗糙度 Ra 为 0.5nm 以下是优选的,进而优选为 0.3nm 以下。超过 0.5nm 时,有 LED 生长膜 3 维生长、或凹坑不良增加的倾向,故不优选。另一方面,正反面的平坦性优选尽量接近。外表面和内表面的平坦性不同时,是产生翘曲的主要原因。外表面粗糙度 Ra 可通过用原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy:AFM) 对自支撑膜中央部 50 μm 见方进行测定。

[0066] 本发明的优选的实施方式中,上述自支撑 ZnO 单晶晶片优选含有 Ga,优选载流子浓度为 2.0×10^{17} 个 / $\text{cm}^3 \sim 1.0 \times 10^{19}$ 个 / cm^3 ,且,优选为 Li 浓度为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下,进而优选为 1×10^{14} 个 / cm^3 以下。

[0067] 此外,本发明的其它优选的实施方式中,上述自支撑 ZnO 单晶晶片优选含有 Al,载流子浓度为 2.0×10^{17} 个/cm³ ~ 1.0×10^{19} 个/cm³,且,优选为 Li 浓度为 1×10^{15} 个/cm³ 以下,进而优选为 1×10^{14} 个/cm³ 以下。

[0068] 进而,本发明的其它优选的实施方式中,上述自支撑 ZnO 单晶晶片优选含有 In,载流子浓度为 2.0×10^{17} 个/cm³ ~ 3.5×10^{17} 个/cm³,且,优选为 Li 浓度为 1×10^{15} 个/cm³ 以下,进而优选为 1×10^{14} 个/cm³ 以下。

[0069] 本说明书中,“载流子浓度”和“载流子迁移率”可使用 TOYO Corporation 制造的霍尔效果 (hall effect) • 电阻率测定装置、通过范德堡 (Van Der Pauw) 法在室温下测定。

[0070] 本发明的第 3 实施方式为,一种自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,其特征在于,其具有厚度 50 μm 以上的板状形状,相对于板的厚度方向和面内方向的任一方向均具有均匀的 Zn 和 Mg 的化学组成,正反面中至少 1 面具有可作为外延生长用基板使用的平坦性。厚度不足 50 μm 时,处理困难,故不优选。厚度的上限没有特别限制,超过 500 μm 时,生长时间变长。自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片的膜厚方向和面内方向的组成均匀性优选为 ±10% 以内、进而优选为 ±5% 以内。组成均匀性超过 ±10% 时,近紫外区域的透过率减少,故不优选。

[0071] 本发明中,面内方向的组成均匀性以自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片的正反面的 Mg/(Zn+Mg) 组成的均匀性评价,可通过测定自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片的正反面的 PL 发光波长分布来求得。

[0072] 此外,膜厚方向的组成均匀性以自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片的膜厚方向的 Mg/(Zn+Mg) 组成的均匀性来评价,可通过测定将上述正反面 PL 发光波长分布测定后的样品沿 c 面垂直切断得到的截面的 CL (阴极发光 (Cathode Luminescence)、电子射线激发发光光谱测定) 发光波长分布来求得。

[0073] 自支撑含 Mg 的 ZnO 混合单晶晶片的正反面中至少 1 面的平坦性只要是可外延生长的程度即可。例如,在自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片的任意的位置中 50 μm 见方的外表面粗糙度 Ra 为 0.5nm 以下是优选的,进而优选为 0.3nm 以下。超过 0.5nm 时,有 LED 生长膜 3 维生长、或凹坑不良增加的倾向,故不优选。另一方面,正反面的平坦性优选尽量接近。外表面和内表面的平坦性不同时,是产生翘曲的主要原因。外表面粗糙度 Ra 可通过用原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy :AFM) 对自支撑膜中央部 50 μm 见方进行测定。

[0074] 本发明的优选的实施方式为,带隙 (Eg) 值相对于晶片的面内方向和厚度方向是均匀的、且超过 3.30eV 的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片。这里,带隙 (Eg) 值的均匀性可由 PL 和 CL 发光波长求得,带隙 (Eg) 值优选为 ±6% 以内、进而优选为 ±3% 以内。

[0075] 为了控制 ZnO 系混合单晶的带隙,可通过将 ZnO 与 MgO 或 BeO 混晶化来实现,但考虑到毒性等时,将 MgO 混晶化是适合的。ZnO 系混合单晶的带隙低于 3.30eV 时,MgO 的混晶化率变低,故不优选。

[0076] 上述带隙 (Eg) 可通过测定由本发明得到的含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的 PL 和 CL 发光波长、并用以下式求出。

[0077] $E_g[\text{eV}] = 1.24/\text{PL}(\text{CL}) \text{ 发光波长} [\text{nm}] \times 1000$

[0078] PL 发光波长的测定方法没有特别限定,本发明中,基于如下值:使用 Accent 公司

制造的 rpm2000, 激发激光使用 He-Cd 激光 ($\lambda = 325\text{nm}$)、在室温 (300K) 下测定的值。

[0079] CL 发光波长的测定法没有特别限制, 本发明中, 基于将 5KeV 的电子射线作为激发源、在室温下测定的值。

[0080] 本发明的优选的实施方式中, 自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片含有选自由 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素。通过含有选自由 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素, 可表现导电性。只要通过研磨或蚀刻等除去生长中使用的基板, 则可在电子元件、光学元件的正反面形成电极。因此, 可提供自支撑化的具有导电性的含 Mg 的 ZnO 系混合单晶。这样具有导电性的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶, 在 ZnO-LED 装置中可制成对 LED 光透明、晶格匹配、具有导电性的基板。

[0081] 本发明的优选的实施方式中, 为 Li 浓度相对于晶片的面内方向和厚度方向是均匀的、且优选为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下, 进而优选为 1×10^{14} 个 / cm^3 以下的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片。这里, Li 浓度为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下且均匀是指: 使装置工作不稳定化的 Li 浓度以全部自支撑化膜计为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下。

[0082] Li 浓度的均匀性可如下求得。可通过用动态二次离子质谱法测定自支撑化处理后的正反面多个点的 Li 浓度来判断正反面内 Li 浓度均匀性, 进而, 可通过用动态二次离子质谱法测定正反面 Li 浓度均匀性测定后的样品沿 c 面垂直切断得到的截面的 Li 浓度来判断膜厚方向的 Li 浓度均匀性。另外, 本说明书中, 动态二次离子质谱法分析是使用 Cameca 制装置、一次离子种: O^{2+} 、一次离子加速电压: 8KeV、测定温度: 室温条件下进行。

[0083] 另外, 液相外延生长时使用的水热合成基板含有 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}$ 个 / cm^3 左右的 Li。申请本发明时, 为了用 LPE 生长法实现高结晶性的结晶生长, 只有使用通过水热合成培养的单晶的方法。此外还有气相生长单晶等, 但在其结晶性方面未必能得到高品质的物质, 现状是仅水热合成 ZnO 单晶发挥作用的基板材料。因此, 对其有必要采取对具有特征的 Li 杂质的对策。假如能容易得到高品质、高纯度的单晶基板时, 可以省去将 LPE 生长膜的水热合成基板侧 (-c 面侧) 研磨优选为 $10 \mu\text{m}$ 、进而优选为 $20 \mu\text{m}$ 以上的工序, 但通过 Mg 向基板的扩散, 在基板与膜之间的中间层中, 有时产生 Mg 浓度不恒定的区域, 因此, 同样将 LPE 生长膜的水热合成基板侧 (-c 面侧) 研磨优选为 $10 \mu\text{m}$ 、进而优选为 $20 \mu\text{m}$ 以上是适合的。如上所述, 使用水热合成基板进行液相外延生长时, 发生从水热合成基板的 Li 扩散, 使装置工作不稳定。液相外延生长中, 由于原料中几乎不含 Li, 因此生长膜中难以混入 Li, 但有从基板和基板外表面的 Li 浓缩层进行热扩散的担忧。本发明人等进行了深入研究, 结果发现, 若将 LPE 生长膜的水热合成基板侧的生长内表面侧 (-c 面) 研磨优选为 $10 \mu\text{m}$ 以上、更优选为 $20 \mu\text{m}$ 以上, 则液相外延生长膜中的 Li 浓度为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下。此外, 用于由此得到的含 Mg 的 ZnO 混合单晶晶片时, 可抑制基于 Li 的装置特性的不稳定化。

[0084] 本发明的第 4 实施方式为, 通过液相外延生长法的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法, 其特征在于, 该方法具有: 混合作为溶质的 ZnO 和 MgO 以及溶剂并使该溶质熔解后, 使所得熔液与种晶基板直接接触的工序; 和, 连续地或间歇地提起前述种晶基板而使含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长在前述种晶基板上的工序。

[0085] 为了制造自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶, 含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的厚膜生长是必要的。为了在研磨后制成 $50 \mu\text{m}$ 厚的自支撑含 Mg 的 ZnO 混合单晶, 考虑到正反面的研磨材料而有必要为 $100 \mu\text{m}$ 左右以上的生长膜厚。本发明人等发现, 通过将以往作为溶质的 ZnO

和 MgO 与作为溶剂的 PbO 和 Bi₂O₃ 混合并使该溶质熔解后、将所得熔液与种晶或基板直接接触、适当调整生长时间和生长中的温度下降速度,或者将作为溶质的 ZnO 和 MgO 与作为溶剂的 PbF₂ 和 PbO 混合并使该溶质熔解后、将所得熔液与种晶或基板直接接触、适当调整生长时间和生长中的温度下降速度,从而可通过液相外延生长法使具有 100 μm 以上的膜厚的含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长。该方法中,使用 Pt 夹具保持水热合成基板,并将基板外表面与熔液外表面接触,从而使其外延生长。但是,可知 Pt 夹具由于导热性高,因而在 Pt 夹具附近熔剂容易析出。熔剂析出时熔剂成分纳入生长膜中,将其作为基点的裂纹生长,并在冷却和研磨 / 蚀刻中产生,成品率降低。

[0086] 为了解决该问题,本发明人等进行了深入研究发现,通过在生长中连续地或间歇地提起保持基板的 Pt 夹具,从而减少了熔液与 Pt 夹具接触的时间,可减少熔剂混入到膜中,其结果,可抑制生长中和研磨 / 蚀刻中的裂纹产生。作为轴的提起方法,可采用连续地或间歇地的任一种,连续地轴提起在稳定生长的方面是优异的。

[0087] 连续地提起种晶基板时的提起速度 V 为 2 μm/hr 以上 50 μm/hr 以下是适合的。更优选为 4 μm/hr 以上 20 μm/hr 以下,进而优选为 6 μm/hr 以上 10 μm/hr 以下。不足 2 μm/hr 时,轴提起带来的熔剂卷入降低效果少,超过 50 μm/hr 时,有基板离开熔液外表面的可能性。间歇地提起种晶基板时,优选其平均速度为上述范围。即,间歇地提起种晶基板时的平均提起速度 v 适合为 2 μm/hr 以上 50 μm/hr 以下,更优选为 4 μm/hr 以上 20 μm/hr 以下,进而优选为 6 μm/hr 以上 10 μm/hr 以下。

[0088] 可使用的溶剂只要是可熔解作为溶质的 ZnO 和 MgO 的溶剂则没有特别限制,优选为 PbO 和 Bi₂O₃ 的组合、或 PbF₂ 和 PbO 的组合。上述溶质与溶剂的混合比仅换算成 ZnO 表示的溶质:溶剂 = 5 ~ 30mol% : 95 ~ 70mol% 是优选的,更优选溶质浓度为 5mol% 以上 10mol% 以下。溶质浓度不足 5mol% 时,生长速度慢,超过 10mol% 时,生长温度变高,有时溶剂蒸发量变多。

[0089] 本发明的优选的实施方式中,上述溶质与作为溶剂的 PbO 和 Bi₂O₃ 的混合比为仅换算成 ZnO 表示的溶质:溶剂 = 5 ~ 30mol% : 95 ~ 70mol%,作为溶剂的 PbO 与 Bi₂O₃ 的混合比 PbO : Bi₂O₃ = 0.1 ~ 95mol% : 99.9 ~ 5mol%。作为溶剂组成,更优选为 PbO : Bi₂O₃ = 30 ~ 90mol% : 70 ~ 10mol%,特别优选为, PbO : Bi₂O₃ = 60 ~ 80mol% : 40 ~ 20mol%。单独为 PbO 或 Bi₂O₃ 的溶剂中,由于液相生长温度变高,因而具有上述这样的混合比的 PbO 和 Bi₂O₃ 混合溶剂是适合的。仅换算成 ZnO 表示的溶质与作为溶剂的 PbO 和 Bi₂O₃ 的混合比,更优选为溶质浓度为 5mol% 以上 10mol% 以下。溶质浓度不足 5mol% 时,生长速度慢,超过 10mol% 时,生长温度变高,有时溶剂蒸发量变多。

[0090] 本发明的优选的实施方式中,上述溶质与作为溶剂的 PbF₂ 和 PbO 的混合比为仅换算成 ZnO 表示的溶质:溶剂 = 2 ~ 20mol% : 98 ~ 80mol%,作为溶剂的 PbF₂ 与 PbO 的混合比 PbF₂ : PbO = 80 ~ 20mol% : 20 ~ 80mol%。溶剂的混合比 PbF₂ : PbO = 80 ~ 20mol% : 20 ~ 80mol% 时,可抑制作为溶剂的 PbF₂ 和 PbO 的蒸发量,其结果,溶质浓度的变动变少,因此可稳定地生长 ZnO 系混合单晶。作为溶剂的 PbF₂ 与 PbO 的混合比,更优选为 PbF₂ : PbO = 60 ~ 40mol% : 40 ~ 60mol%。作为溶质的 ZnO 和 MgO 与作为溶剂的 PbF₂ 和 PbO 的混合比仅换算成 ZnO 表示的溶质为 5 ~ 10mol% 时是更优选的。溶质浓度不足 5mol% 时,生长速度慢,超过 10mol% 时,溶解溶质成分的温度变高,有时溶剂蒸发量变多。

本发明中,使用液相生长法。该液相生长法与气相生长法不同,无需真空体系,因此,可以以低成本制造 ZnO 系混合单晶,且是热平衡生长,因而可使具有高结晶性的 ZnO 系混合单晶生长。此外,通过控制过饱和度,可抑制生长速度,可实现比较高的生长速度。

[0091] 本发明的优选的实施方式中,上述含 Mg 的 ZnO 系混合单晶包含少量的异种元素。ZnO 通过掺杂异种元素而表现其特性并使其变化。本发明的优选的实施方式中,添加选自 Li、Na、K、Cs、Rb、Be、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、N、P、As、Sb、Bi、B、Tl、Cl、Br、I、Mn、Fe、Co、Ni、Cd、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系元素等组成的组中的一种以上的元素。添加量相对于作为溶质使用的 ZnO 为 20mol% 以下,优选为 10mol% 以下,更优选为 1mol% 以下。通过添加异种元素,有 p 型半导体、n 型半导体、磁性半导体、导电率的控制、压敏电阻应用、压电应用、电场发光元件和透明 TFT 中的应用等。

[0092] 本发明的优选的实施方式中,作为生长用基板即种晶基板使用 ZnO 单晶。作为 ZnO 系混晶生长用基板,只要是具有与 ZnO 同一类的结晶结构、生长薄膜与基板不反应的基板则可使用。可列举例如,蓝宝石、LiGaO₂、LiAlO₂、LiNbO₃、LiTaO₃、ScAlMgO₄、GaN、ZnO 等。其中,考虑到本发明的目的单晶为 ZnO 系混合单晶时,使用了基板和生长结晶的晶格匹配度高的 ZnO 基板的同质外延生长在结晶性、形变的减少、生长膜的翘曲的减少和杂质从基板的扩散量减少方面是优选的。

[0093] 本发明的优选的实施方式中,含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的生长方位为 +c 面。

[0094] 本发明的优选的实施方式中,在种晶基板上生长 ZnO 系混合单晶后,可通过研磨或蚀刻将生长所使用的基板除去以使其自支撑化。此时,通过除去与生长基板接近的 -c 面侧至少 10 μm、优选为 20 μm 以上,可除去从 Zn 和 Mg 的不均匀层和基板侧开始的 Li 扩散层。作为基板除去方法,可采用研磨或蚀刻的任一种方法,适合的是容易膜厚管理的研削+研磨。水热合成基板上可生长含 Mg 的 ZnO 系混合单晶。为了在研磨或蚀刻后制成 50 μm 左右的膜厚,有必要在生长阶段为 100 μm 左右的膜厚。生长后,可将基板侧用蜡固定于陶瓷板上,用研削器将液相外延生长面平坦化。将 LPE 面侧(+c 面)重新糊在陶瓷板上,用研削器研削除去相当于基板的厚度,从而仅留下液相外延生长膜,可通过研磨机和抛光机对正反面的至少一面进行研磨。此时,LPE 生长膜的水热合成基板侧通过研磨优选为 10 μm、更优选为 20 μm 以上而可除去从水热合成基板的 Li 扩散层。

[0095] 本发明的另一实施方式为,一种制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶层叠体的方法,其特征在于,通过上述制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法使含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长,将其作为基板使用,在该基板上进而使 ZnO 单晶或含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长。第一生长层和第二生长层的带隙可任意设定,但考虑到电子元件应用和光学元件应用时,优选第一生长层的带隙<第二生长层的带隙。作为生长层叠体的方法,可进行 2 次 LPE 生长,例如,生长炉内准备多个组成不同的熔液,通过使生长轴迁移来生长层叠体。或者,还可使用滑船(sliding boat)法来生长层叠体。

[0096] 作为本发明中的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长法,使用液相外延法(LPE 法)。根据液相外延法,由于容易形成按功能区分层的结构,因而特别有利于用于电子元件、光学元件等中。

[0097] 本发明的第 4 实施方式中,为了在不使 ZnO 和 MgO 溶解度、溶剂蒸发量、优选为 PbO 和 Bi₂O₃ 蒸发量或 PbF₂ 和 PbO 蒸发量有较大变化的范围内,以控制液相生长温度、调整溶剂

粘性和掺杂异种元素,可在溶剂中添加 1 种或 2 种以上第三成分。可列举例如, B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 SiO_2 、 BaO 等。此外,还可在 PbO 和 PbF_2 溶剂中添加作为第三成分的 Bi_2O_3 。

[0098] 此外,本发明优选的实施方式中,通过含有选自 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素,可通过液相外延生长法制造具有导电性的含 Mg 的 ZnO 系混合单晶。

[0099] 本发明的第 5 实施方式为,一种自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,其特征在于,其为通过上述第 4 实施方式所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法得到的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,其具有 $50\mu m$ 以上的厚度,且具有相对于膜厚方向和面内方向的任一方均具有均匀的 Zn 和 Mg 的化学组成,正反面中至少 1 面具有可作为外延生长用基板使用的平坦性。厚度不足 $50\mu m$ 时,处理困难,故不优选。厚度的上限没有规定,超过 $500\mu m$ 时,生长时间变长。自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片的膜厚方向和面内方向的组成均匀性优选为 $\pm 10\%$ 以内、进而优选为 $\pm 5\%$ 以内。组成均匀性的评价方法如前所述。组成均匀性超过 $\pm 10\%$ 时,在近紫外域的透过率减少,故不优选。自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片的正反面中至少 1 面的平坦性只要为可外延生长的程度即可。例如,自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片任意的位置的 $50\mu m$ 见方的 Ra 在 $0.5nm$ 以下是优选的,进而优选为 $0.3nm$ 以下。超过 $0.5nm$ 时,有 LED 生长膜 3 维生长、或凹坑不良增加的倾向,故不优选。另一方面,正反面的平坦性优选尽量接近。外表面和内表面的平坦性不同时,是产生翘曲的主要原因。

[0100] 本发明的优选的实施方式为,带隙 (Eg) 值相对于晶片的面内方向和厚度方向均匀、且超过 $3.30eV$ 的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片。带隙 (Eg) 值的均匀性如前所述可通过 PL 和 CL 发光波长求得。ZnO 系混合单晶的带隙低于 $3.30eV$ 则 MgO 的混晶化率变低。

[0101] 本发明的优选的实施方式中,通过第 4 实施方式记载的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法得到的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,含有选自 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素。通过含有选自 Al、Ga、In、H 和 F 组成的组中的一种以上的元素,可表现导电性。只要通过研磨或蚀刻等除去生长中使用的基板,则可在电子元件、光学元件的正反面形成电极。因此,可提供自支撑化的具有导电性的含 Mg 的 ZnO 系混合单晶。这样具有导电性的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶,在 ZnO-LED 装置中可制成对 LED 光透明、晶格匹配、具有导电性的基板。

[0102] 本发明的优选的实施方式中,通过第 4 实施方式所述的制造含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法得到的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片,其 Li 浓度相对于晶片的面内方向和厚度方向是均匀的,且,优选为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下,进而优选为 1×10^{14} 个 / cm^3 以下。这里, Li 浓度为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下是均匀的是指:使装置工作不稳定化的 Li 浓度以全部自支撑化膜计为 1×10^{15} 个 / cm^3 以下。Li 浓度的均匀性可通过前述的方法评价。

[0103] 实施例

[0104] 以下,对作为本发明的一个实施方式的 ZnO 单晶的培养法,即通过液相外延 (LPE) 生长法在 ZnO 基板上生长掺杂 III 族元素而成的 ZnO 单晶的方法进行说明。本发明并不限于以下的实施例。

[0105] 这里使用的炉的结构图示于图 4。

[0106] 在单晶制造炉内,将收纳熔融原料得到的熔液的铂坩埚 4 设于坩埚台 9 之上。在位于铂坩埚 4 外侧的侧方,设有加热并熔融铂坩埚 4 内的原料的 3 段的侧部加热器 (上段

加热器 1、中央部加热器 2、下段加热器 3)。加热器各自的输出时被独立控制,独立调整对熔液的加热量。在加热器与制造炉内壁之间设有炉心管 11,在炉心管 11 的上部设有进行炉内开闭的炉盖 12。在铂坩埚 4 的上方设有提起机构。提起机构固定有升降轴 5,其顶端设有基板座 6 和用座固定的基板 7。在升降轴 5 上部设有旋转升降轴 5 的机构。在铂坩埚 4 的下方设有用于管理坩埚温度的热电偶 10。对于构成生长炉的部件,适合的是非 Al 系。作为非 Al 系炉材,最适合的是 ZnO 炉材,但考虑到其不市售,作为即便混入到 ZnO 薄膜中也不会作为载流子起作用的材料适合为 MgO。此外,考虑到即便使用以氧化铝 + 二氧化硅构成的多铝红柱石制的炉材、LPE 膜中的 Si 杂质浓度也不会增加的 SIMS 分析结果时,石英炉材也是优选的。除此,还可使用氧化钙 (calcia)、二氧化硅、 ZrO_2 和锆石 (ZrO_2+SiO_2)、SiC、 Si_3N_4 等。

[0107] 由以上可知,优选使用由非 Al 系炉材的 MgO 和 / 或石英构成的生长炉将掺杂有 III 族元素的 ZnO 单晶和含 Mg 的 ZnO 系混合单晶 (以 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 的组成表示) 生长。进而,生长炉优选使用将如下部件分别独立通过 MgO 或石英制作而成:用于载置坩埚的坩埚台;环绕该坩埚台外周来设置的炉心管;设于该炉心管上部并进行炉内开闭的炉盖;以及用于将种晶或基板上下移动的升降轴。

[0108] 为了熔融铂坩埚内的原料,将制造炉升温直至原料熔融。优选升温至 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$,静置 $2 \sim 3$ 小时将原料熔液稳定化。用 Pt 制搅拌桨搅拌,从而可缩短静置时间。此时,对 3 段加热器加上补偿量 (offset),调节使得坩埚底比熔液外表面高出数度。优选为 $-100^\circ\text{C} \leq H1 \text{ 补偿量} \leq 0^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C} \leq H3 \text{ 补偿量} \leq 100^\circ\text{C}$ 、进而优选为、 $-50^\circ\text{C} \leq H1 \text{ 补偿量} \leq 0^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C} \leq H3 \text{ 补偿量} \leq 50^\circ\text{C}$ 。坩埚底温度调节至 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ 的引晶温度,熔液的温度稳定化后,边将基板以 $5 \sim 120\text{rpm}$ 旋转、边下降升降轴,而使基板与熔液外表面接触。在基板融合到熔液中后,温度一定或开始以 $0.01 \sim 3.0^\circ\text{C/hr}$ 下降温度,在基板面使作为目标的 ZnO 单晶或含 Mg 的 ZnO 系混合单晶生长。生长时基板也通过升降轴的旋转而以 $5 \sim 300\text{rpm}$ 旋转,每隔一定时间间隔反向旋转。结晶生长 30 分钟 $\sim$ 100 小时左右后,将基板从熔液脱离,将升降轴以 $200 \sim 300\text{rpm}$ 左右的高速旋转,从而分离熔液成分。其后,经 $1 \sim 24$ 小时冷却至室温,得到目标的 ZnO 单晶或含 Mg 的 ZnO 系混合单晶。

[0109] (实施例 1)

[0110] 通过以下工序,通过液相外延生长法制作 ZnO 单晶。在内径 $75\text{mm}\Phi$ 、高 75mmh 、厚 1mm 的铂坩埚中,加入原料 ZnO、PbO、和 Bi_2O_3 分别为 33.20g 、 829.53g 和 794.75g 。此时作为溶质的 ZnO 的浓度为 $7\text{mol}\%$,作为溶剂的 PbO 和 Bi_2O_3 的浓度为 $\text{PbO} : \text{Bi}_2\text{O}_3 = 68.5\text{mol}\% : 31.5\text{mol}\%$ 。将加入了原料的坩埚设置于图 4 所示的炉中,在坩埚底温度约 840°C 下保持 1 小时,并用 Pt 搅拌夹具搅拌使其溶解。其后,将坩埚底温度降温至约 790°C ,然后将用水热合成法培养的 c 面方位尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的 ZnO 单晶基板作为种晶与熔液接触,边以 30rpm 旋转升降轴、边在同一温度下使其生长 80 小时。此外, $H1$ 、 $H2$ 、 $H3$ 的设定温度在维持补偿量差的状态下以 -0.1°C/hr 的速度使其降温。此外,在经过 LPE 生长期间、即 80 小时,连续地将提拉轴提起 $500\mu\text{m}$ 左右。此时的轴提起速度为约 $6.3\mu\text{m/hr}$ 。此外,此时轴旋转方向每隔 2 分钟将其反转。其后,通过上升升降轴,从熔液脱离,通过以 100rpm 旋转轴,甩开熔液成分,其后缓慢冷却至室温,得到无色透明的 ZnO 单晶。冷却至室温后将生长膜从 LPE 炉取出,观察 Pt 夹具周围,未见熔剂析出。LPE 生长膜厚为 $391\mu\text{m}$,

此时的生长速度为约 $4.9 \mu\text{m/hr}$ 。接着,实施以下所示的自支撑化处理。将内表面(水热合成基板的 $-c$ 面侧)用蜡固定在陶瓷板上。用横型平面研削盘研削处理约 $50 \mu\text{m}$ 而使得 $+c$ 面的 LPE 面变平坦。其后,重新糊外表面和内表面,通过研削处理与水热合成基板厚度相当的量而得到自支撑 ZnO 单晶。厚度为约 $341 \mu\text{m}$ 左右。将自支撑膜再次用蜡固定在陶瓷板上,用金刚石浆液实施研磨处理,用胶态二氧化硅实施抛光处理。自支撑膜的正反面的研磨量在 $+c$ 面为 $33 \mu\text{m}$ 、在 $-c$ 面为 $28 \mu\text{m}$,结果得到厚度为约 $280 \mu\text{m}$ 的自支撑 ZnO 单晶。在研削、研磨过程中不产生裂纹。自支撑化处理后,通过动态二次离子质谱法分析 $\pm c$ 面,求出 Li 浓度。 $\pm c$ 面均是 Li 浓度为检测下限的 5×10^{13} 个 $/\text{cm}^3$ 以下。另外,本说明书中,动态二次离子质谱法分析使用 Cameca 制装置,在一次离子种 : O^{2+} 、一次离子加速电压 : 8KeV 、测定温度 :室温的条件下进行。此外,将该膜沿 c 面在垂直方向切断,对切面进行 SIMS 分析, Li 浓度为检测下限以下的 5×10^{13} 个 $/\text{cm}^3$ 。自支撑膜的表现结晶性的 (002) 面的摇摆曲线半峰宽为约 33arcsec ,表示结晶性高。显示传导性的载流子浓度为 2.0×10^{17} 个 $/\text{cm}^3$ 、载流子迁移率为 $165\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。从载流子迁移率的大小可见品质较高。用原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy :AFM) 评价自支撑膜中央部 $50 \mu\text{m}$ 见方的平坦性,为 $R_a = 0.3\text{nm}$ 。

[0111] (实施例 2-10 和比较例 1)

[0112] 除了将 Ga_2O_3 放入 Pt 坩埚以外,用与实施例 1 同样的方法得到自支撑 ZnO 单晶。实施例 10 中,将连续地轴提起变为间歇地轴提起。即,使轴停止且在经过 16 小时后提起 $100 \mu\text{m}$ 的工序反复 5 次,以 80 小时计共计提起 $500 \mu\text{m}$ 。加入组成示于表 1。所得自支撑膜的物性示于表 2。

[0113] 随着 Ga_2O_3 的加入量的增加,载流子浓度增加,相对于 ZnO 加入 2100ppm 的实施例 9 的自支撑化膜中载流子浓度为 1.0×10^{19} 个 $/\text{cm}^3$ 。从这些结果可知,通过加入 Ga_2O_3 ,可将载流子浓度控制在 2.0×10^{17} 个 $/\text{cm}^3 \sim 1.0 \times 10^{19}$ 个 $/\text{cm}^3$ 。另一方面,对于载流子迁移率,在不加入 Ga_2O_3 的实施例 1 中为 $154\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$,在加入了 2100ppm 的实施例 9 中为 $64\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。这认为是由于掺杂了异物 Ga 的结果。表现结晶性的 (002) 面的摇摆曲线半峰宽在 Ga_2O_3 的加入量从 0 至 2100ppm 范围内为 $23 \sim 71\text{arcsec}$,显示出结晶性极高。此外,实施例 1-10 中,对水热合成基板侧的生长面即 $-c$ 面部研磨除去 $12-29 \mu\text{m}$,其结果, $\pm c$ 面均是 Li 浓度为 SIMS 检测下限的 5×10^{13} 个 $/\text{cm}^3$ 以下。

[0114] 此外,在不进行轴提起的比较例 1 中,在 Pt 夹具附近观察到熔剂的析出。在将生长膜移出 Pt 夹具时,产生以夹具作为基点的裂纹。使用割裂的断片中最大的相当于 5mm 见方的断片实施自支撑化处理,在物性方面实施例 9 与比较例 1 没有很大差别。对比仅轴提起机构不同的实施例 9 和 10 时,间歇地轴提起的实施例 10 的结晶性降低,载流子迁移率减少。认为主要原因在于,由于间歇地轴提起,因此,不能稳定地 LPE 生长。

[0115] 从以上结果可知,边连续地或间歇地提起轴、边进行 LPE 生长时,抑制了以 Pt 夹具为基点的熔剂析出,其结果,可见可减少在生长、自支撑化过程中裂纹的产生。此外, LPE 生长后,通过研磨除去生长所使用的基板、并对 LPE 生长膜的水热合成基板侧的 $-c$ 面研磨至少 $10 \mu\text{m}$ 以上时,可使 LPE 膜中的 Li 浓度为 1×10^{15} 个 $/\text{cm}^3$ 以下。另一方面,通过控制 Ga_2O_3 的加入量,可将自支撑 ZnO 单晶晶片的载流子浓度控制在 2.7×10^{17} 个 $/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19}$ 个 $/\text{cm}^3$ 左右,因此,将同自支撑化膜作为基板构成光学元件和电子元件时,成为自支撑导电性基板,在装置制造成本和寿命方面比绝缘性基板更有利。

[0116]

表 1

	加入量(g)				加入量(mol)				溶质组成		溶剂组成	
	PbO	Bi ₂ O ₃	ZnO	Ga ₂ O ₃	PbO	Bi ₂ O ₃	ZnO	Ga ₂ O ₃	换算为 ZnO 的溶质浓度 (mol%)	Ga ₂ O ₃ *2/Z nO+Ga ₂ O ₃ *2 (ppm)	PbO	Bi ₂ O ₃
实施例 1	829.53	794.75	33.20	0.0000	3.717	1.706	0.408	0.00E+00	7.00	0.0	68.5	31.5
实施例 2	829.53	794.75	33.20	0.0010	3.717	1.706	0.408	5.33E-06	7.00	26	68.5	31.5
实施例 3	829.53	794.75	33.20	0.0021	3.717	1.706	0.408	1.12E-05	7.00	55	68.5	31.5
实施例 4	829.53	794.75	33.20	0.0032	3.717	1.706	0.408	1.71E-05	7.00	84	68.5	31.5
实施例 5	829.53	794.75	33.20	0.0062	3.717	1.706	0.408	3.31E-05	7.00	160	68.5	31.5
实施例 6	829.53	794.75	33.20	0.0170	3.717	1.706	0.408	9.07E-05	7.00	440	68.5	31.5
实施例 7	829.53	794.75	33.20	0.0400	3.717	1.706	0.408	2.13E-04	7.00	1000	68.5	31.5
实施例 8	829.53	794.75	33.20	0.0600	3.717	1.706	0.408	3.20E-04	7.00	1600	68.5	31.5
实施例 9	829.53	794.75	33.20	0.0800	3.717	1.706	0.408	4.27E-04	7.00	2100	68.5	31.5
实施例 10	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比较例 1	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

[0117]

表 2

	生长温度		生长时间	轴提起			基板厚	LPE 膜厚	生长速度	裂纹的产生	摇摆曲线 (002)面 半峰宽 arcsec	传导性		研削		研磨	自支撑膜	Li 浓度	
	℃	hr	方式	提起幅度 μm	提起速度 μm/hr		μm	μm	μm/hr			载流子 浓度 个/cm ³	载流子 迁移率 cm ² /Vs	LPE 膜 μm	基板 μm	μm	μm	tc	-c
实施例 1	790	80	连续地	500	6.3		538	391	4.9	无	33	2.0E+17	154	50	538	33	28	280	<5e13
实施例 2	789	80	连续地	500	6.3		537	410	5.1	无	28	4.0E+17	131	50	537	30	14	316	<5e13
实施例 3	786	80	连续地	500	6.3		520	417	5.2	无	46	1.2E+18	93	50	520	22	24	321	<5e13
实施例 4	783	80	连续地	500	6.3		519	320	4.0	无	71	1.5E+18	89	50	519	25	23	222	<5e13
实施例 5	784	80	连续地	500	6.3		521	389	4.9	无	23	2.5E+18	80	50	521	28	18	293	<5e13
实施例 6	771	80	连续地	500	6.3		535	378	4.7	无	29	3.3E+18	69	50	535	32	24	272	<5e13
实施例 7	770	80	连续地	500	6.3		542	406	5.1	无	33	6.9E+18	63	50	542	35	28	293	<5e13
实施例 8	769	80	连续地	500	6.3		537	394	4.9	无	29	7.1E+18	68	50	537	31	29	284	<5e13
实施例 9	765	80	连续地	500	6.3		526	412	5.2	无	28	1.0E+19	64	50	526	29	18	316	<5e13
实施例 10	765	80	间歇地	500	6.3		533	433	5.4	无	42	1.1E+19	59	50	533	28	12	343	<5e13
比较例 1	765	80	无	0	0		520	462	5.8	有	62	1.2E+19	52	50	520	24	21	367	<5e13

[0118] (实施例 11-18 和比较例 2)

[0119] 将 Al₂O₃ 加入 Pt 坩埚,为表 3 所示的加入组成,除此以外,用与实施例 1 同样的方

法得到自支撑 ZnO 单晶。实施例 18 中,将连续地轴提起变为间歇地轴提起。即,使轴停止且在经过 16 小时后提起 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的工序反复 5 次,以 80 小时计共计提起 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。所得自支撑膜的物性示于表 4。随着 Al_2O_3 加入量增加,载流子浓度增加,相对于 ZnO 加入 2200ppm 的实施例 17 的自支撑化膜中载流子浓度为 1.0×10^{19} 个/ cm^3 。从这些结果可知,通过加入 Al_2O_3 ,可将载流子浓度控制在 2.0×10^{17} 个/ $\text{cm}^3\sim 1.2\times 10^{19}$ 个/ cm^3 。另一方面,关于载流子迁移率,不加入 Al_2O_3 的实施例 11 中为 $163\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、加入 Al_2O_3 2200ppm 的实施例 15 中为 $95\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。这是掺杂了异物 Al 的结果。显示结晶性的 (002) 面的摇摆曲线半峰宽在 Al_2O_3 的加入量从 $0\sim 2179\text{ppm}$ 的范围内为 $19\sim 52\text{arcsec}$,显示出结晶性极高。此外,实施例 12-17 中,对水热合成基板侧的生长面 -c 面部研磨除去 $13\sim 24\text{ }\mu\text{m}$,其结果,±c 面均是 Li 浓度为 SIMS 检测下限 5×10^{13} 个/ cm^3 以下。

[0120] 不进行轴提起的比较例 2 中,在 Pt 夹具附近观察到熔剂的析出。将生长膜移出 Pt 夹具时,产生以夹具为基点的裂纹。使用割裂的断片中最大的相当于 5mm 见方的断片实施自支撑化处理,结果在物性方面实施例 17 与比较例 2 没有很大差别。对比仅轴提起机构不同的实施例 17 和 18 时,间歇地轴提起的实施例 18 的结晶性降低,载流子迁移率减少。认为主要原因在于,由于间歇地轴提起,因此,不能成为稳定地 LPE 生长。

[0121] 从以上结果可知,边连续地或间歇地轴提起、边进行 LPE 生长时,抑制了以 Pt 夹具为基点的熔剂析出,其结果,可见可减少在生长、自支撑化过程中裂纹的产生。此外, LPE 生长后,通过研磨除去生长所使用的基板、并对 LPE 生长膜的水热合成基板侧的 -c 面研磨至少 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上时,可使 LPE 膜中的 Li 浓度为 1×10^{15} 个/ cm^3 以下。另一方面,通过控制 Al_2O_3 的加入量,可将自支撑 ZnO 单晶晶片的载流子浓度控制在 2.0×10^{17} 个/ $\text{cm}^3\sim 1\times 10^{19}$ 个/ cm^3 左右,因此,将同自支撑化膜作为基板构成光学元件和电子元件时,成为自支撑导电性基板,在装置制造成本和寿命方面比绝缘性基板更有利。

[0122]

表 3

	加入量 (g)				加入量 (mol)			溶质组成		溶剂组成 (mol%)		
	PbO	Bi ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	PbO	Bi ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	换算为 ZnO 的溶质浓度 (mol%)	Al ₂ O ₃ *2/ZnO+Al ₂ O ₃ *2 (ppm)	PbO (mol%)	Bi ₂ O ₃ (mol%)
实施例11	754.12	722.50	30.18	0.0000	3.38	1.55	0.37	0.00E+00	7.00	0	68.6	31.4
实施例12	754.12	722.50	30.18	0.0010	3.38	1.55	0.37	9.81E-06	7.00	53	68.6	31.4
实施例13	754.12	722.50	30.18	0.0022	3.38	1.55	0.37	2.16E-05	7.00	120	68.6	31.4
实施例14	754.12	722.50	30.18	0.0032	3.38	1.55	0.37	3.14E-05	7.00	170	68.6	31.4
实施例15	754.12	722.50	30.18	0.0052	3.38	1.55	0.37	5.10E-05	7.00	280	68.6	31.4
实施例16	754.12	722.50	30.18	0.0210	3.38	1.55	0.37	2.06E-04	7.00	1100	68.6	31.4
实施例17	754.12	722.50	30.18	0.0412	3.38	1.55	0.37	4.04E-04	7.00	2200	68.6	31.4
实施例18	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比较例2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

[0123]

表 4

	生长温度		生长时间		轴提起			基板厚		LPE膜厚		生长速度		裂纹的产生		摇摆曲线半峰宽		传导性		研削		研磨		自支撑膜		Li 浓度																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
	℃	hr	方式	提起幅度 μm	提起速度 μm/hr	μm	μm	μm	μm	μm	μm/hr	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm

[0124] (实施例 19-22)

[0125] 将 In₂O₃ 加入 Pt 坩堝,为表 5 所示的加入组成,除此以外,用与实施例 1 同样的方

法得到自支撑 ZnO 单晶。所得自支撑膜的物性示于表 6。随着 In_2O_3 加入量增加,载流子浓度增加,相对于 ZnO 加入 140ppm 的实施例 22 的自支撑化膜中载流子浓度为 3.5×10^{17} 个/ cm^3 。从这些结果可知,通过加入 In_2O_3 ,可将载流子浓度控制在 2.0×10^{17} 个/ $\text{cm}^3 \sim 3.5 \times 10^{17}$ 个/ cm^3 。另一方面,对于载流子迁移率,不加入 In_2O_3 的实施例 19 中为 $168 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$,加入 140ppm 加入的实施例 22 中为 $134 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。这是由于掺杂了异物 In 的结果。表现结晶性的 (002) 面的摇摆曲线半峰宽在 In_2O_3 的加入量从 0 ~ 140ppm 的范围内为 $19 \sim 58 \text{arcsec}$,显示出结晶性极高。此外,实施例 19-22 中,将水热合成基板侧的生长面 -c 面部研磨除去 $19-24 \mu\text{m}$,其结果,±c 面均是 Li 浓度为 SIMS 检测下限 5×10^{13} 个/ cm^3 以下。

[0126] 从以上结果可知,边连续地或间歇地提起轴、边进行 LPE 生长时,抑制了以 Pt 夹具为基点的熔剂析出,其结果,显示可减少在生长、自支撑化过程中裂纹的产生。此外,LPE 生长后,通过研磨除去生长所使用的基板、并对 LPE 生长膜的水热合成基板侧的 -c 面研磨至少 $10 \mu\text{m}$ 以上时,可使 LPE 膜中的 Li 浓度为 1×10^{15} 个/ cm^3 以下。另一方面,通过控制 In_2O_3 的加入量,可将自支撑 ZnO 单晶晶片的载流子浓度控制在 2.0×10^{17} 个/ $\text{cm}^3 \sim 3.5 \times 10^{17}$ 个/ cm^3 左右,因此,将同自支撑化膜作为基板构成光学元件和电子元件时,成为自支撑导电性基板,在装置制造成本和寿命方面比绝缘性基板更有利。

[0127]

表 5

	加入量 (g)				加入量(mol)				溶质组成		溶剂组成 (mol%)	
	PbO	Bi ₂ O ₃	ZnO	In ₂ O ₃	PbO	Bi ₂ O ₃	ZnO	In ₂ O ₃	换算为 ZnO 的溶质浓度 (mol%)	In ₂ O ₃ *2/ZnO+In ₂ O ₃ *2 (ppm)	PbO mol%	Bi ₂ O ₃ mol%
实施例19	829.53	794.75	33.20	0.0000	3.717	1.706	0.408	0.00E+00	7.00	0.0	68.5	31.5
实施例20	829.53	794.75	33.20	0.0016	3.717	1.706	0.408	5.76E-06	7.00	28	68.5	31.5
实施例21	829.53	794.75	33.20	0.0030	3.717	1.706	0.408	1.08E-05	7.00	53	68.5	31.5
实施例22	829.53	794.75	33.20	0.0080	3.717	1.706	0.408	2.88E-05	7.00	140	68.5	31.5

[0128]

表 6

	生长温度		生长时间		轴提起			基板厚		LPE膜厚	生长速度	裂纹的产生	摇摆曲线半峰宽	传导性		研削		自支撑膜		Li 浓度		
	℃	hr	方式	提起幅度/提起速度		μm	μm/hr	μm	μm	μm/hr	μm/hr	μm/hr	arcsec	(002)面	载流子浓度 个/cm ³	载流子迁移率 cm ² /Vs	LPE膜 μm	基板 μm	μm	μm	个/cm ³	℃
				μm	μm/hr																	
实施例19	793	80	连续地	500	6.3	514	375	4.7	无	33	2.0E+17	168	50	514	25	24	276	<5e13	<5e13			
实施例20	792	80	连续地	500	6.3	515	365	4.6	无	27	2.1E+01	145	50	515	24	19	272	<5e13	<5e13			
实施例21	792	80	连续地	500	6.3	515	359	4.5	无	19	2.3E+17	146	50	515	27	21	281	<5e13	<5e13			
实施例22	786	80	连续地	500	6.3	515	371	4.6	无	58	3.5E+17	134	50	515	23	23	275	<5e13	<5e13			

[0129] (实施例 23)

[0130] 通过以下工序,用液相外延生长法 (Liquid phase epitaxial) 制作 ZnO 单晶。在

内径 75mm Φ 、高 75mmh、厚 1mm 的铂坩埚中,作为原料加入 ZnO、PbF₂ 和 PbO 分别为 32.24g、922.58g 和 839.88g。此时作为溶质的 ZnO 的浓度为 5mol%,作为溶剂的 PbF₂ 和 PbO 的浓度为 PbF₂ : PbO = 50mol% : 50.0mol%。将加入了原料的坩埚设置于图 4 所示的炉中,将坩埚底温度在约 940℃下保持 1 小时,并用 Pt 搅拌夹具搅拌使其溶解。其后,将坩埚底温度降温至约 835℃,然后将用水热合成法培养的 +c 面方位尺寸为 10mm $\times$ 10mm $\times$ 529 μ m 的 ZnO 单晶基板作为种晶与熔液接触,边以 30rpm 旋转升降轴、边在同一温度下使其生长 80 小时。此外,H1、H2、H3 的设定温度在维持补偿量差的状态下以 -0.1℃/hr 的速度使其降温。此外,在经过 LPE 生长期间、即 80 小时,连续地将提起轴提起 500 μ m 左右。此时的轴提起速度为约 6.3 μ m/hr。此外,此时轴旋转方向每隔 2 分钟将其反转。其后,通过上升升降轴,从熔液脱离,通过以 100rpm 旋转轴,甩开熔液成分,其后缓慢冷却至室温,得到无色透明的 ZnO 单晶。冷却至室温后,将生长膜从 LPE 炉取出,观察 Pt 夹具周围,未见熔剂析出。LPE 生长厚度为 343 μ m,此时的生长速度为约 4.3 μ m/hr。接着,实施以下所示的自支撑化处理。将内表面(水热合成基板的 -c 面侧)用蜡固定在陶瓷板上。用横型平面研削盘研削处理约 50 μ m 使得 +c 面的 LPE 面变平坦。其后,重新糊正反面,通过研削处理与水热合成基板厚度相当的量而得到自支撑 ZnO 单晶。厚度为约 251 μ m 左右。将自支撑膜再次用蜡固定在陶瓷板上,用金刚石浆液实施研磨处理,用胶态二氧化硅实施抛光处理。自支撑膜的正反面的研磨量在 +c 面为 24 μ m、在 -c 面为 18 μ m,结果得到厚度约 251 μ m 的自支撑 ZnO 单晶。在研削、研磨过程中不产生裂纹。自支撑化处理后,通过 SIMS 分析 $\pm$ c 面,求得 Li 浓度。 $\pm$ c 面均是 Li 浓度为检测下限的 5×10^{13} 个/cm³ 以下。自支撑膜的表现结晶性的 (002) 面的摇摆曲线半峰宽为约 31arcsec,表示结晶性高。显示传导性的载流子浓度为 1.0×10^{19} 个/cm³、载流子迁移率为 60cm²/V $\cdot$ sec。从载流子迁移率的大小可见品质较高。对自支撑膜中央部 50 μ m 见方以 AFM 评价平坦性,为 Ra = 0.3nm。

[0131] 本实施例中,不加入对生长的 ZnO 赋予导电性的掺杂剂,但认为源自溶剂中使用的 PbF₂ 的 F 掺杂是表现导电性的主要原因。从以上的结果可知,即便使用 PbF₂ 和 PbO 溶剂,也可制造 Li 浓度 1×10^{15} 个/cm³ 以下的自支撑导电性 ZnO 单晶。另一方面,该溶剂中 F 是表现导电性的元素,难以通过掺杂剂加入量控制传导性。

[0132] (实施例 24-25)

[0133]

表 7

	生长温度		生长时间		轴提起			基板厚		LPE膜厚		生长速度		裂纹的产生		迁移率		研削		自支撑膜		Li浓度	
	℃	hr	方式	μm	提起幅度	提起速度	μm/hr	μm	μm	μm	μm/hr	μm/hr	μm/hr	无	无	载流子浓度 个/cm ³	载流子迁移率 cm ² /Vs	LPE膜 μm	基板 μm	+℃	-℃	+℃ ↑/cm ³	-℃
实施例23	835	80	间歇时间地	500	6.3	6.3	6.3	529	343	4.3	4.3	31	1.0E+19	60	529	50	24	18	251	μm	μm	<5e13	<5e13

[0134]

表 8

	加入量 (g)				加入量 (mol)			溶质组成		溶剂组成 (mol%)	
	PbO	Bi ₂ O ₃	ZnO	Ga ₂ O ₃	PbO	Bi ₂ O ₃	ZnO	换算为 ZnO 的溶质浓度 (mol%)	Ga ₂ O ₃ *2/ZnO+Ga ₂ O ₃ *2 (ppm)	PbO	Bi ₂ O ₃
实施例9	829.53	794.75	33.20	0.0800	3.717	1.706	0.408	7.00	2100	68.5	31.5
实施例24	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
实施例25	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

表 9

	生长温度		生长时间		轴提起		基板厚	LPE 膜厚	生长速度		裂纹的产生	摇摆曲线 (002)面	传导性		研磨		自支撑膜	n 浓度	
	°C	hr	方式	提起幅速度 μm	提起速度 μm/hr	μm	μm	μm	μm/hr	μm/hr			载流子浓度 个/cm ³	载流子迁移率 cm ² /Vs	+° μm	-° μm		+° 个/cm ³	-° 个/cm ³
实施例9	765	80	连续地	500	6.25	526	412	526	5.2	5.2	无	28 arcsec	1.0E+19 个/cm ³	64 cm ² /Vs	29 μm	18 μm	315 μm	<5e13 个/cm ³	<5e13 个/cm ³
实施例24	765	80	连续地	160	2.00	515	352	515	4.4	4.4	无	24 arcsec	1.1E+19 个/cm ³	73 cm ² /Vs	24 μm	20 μm	258 μm	<5e13 个/cm ³	<5e13 个/cm ³
实施例25	765	40	连续地	2000	50.00	514	351	514	8.8	8.8	无	65 arcsec	1.2E+19 个/cm ³	53 cm ² /Vs	23 μm	21 μm	257 μm	<5e13 个/cm ³	<5e13 个/cm ³

[0135] 除了实施例 9 中将轴的连续提起速度为 2.0 μm/hr 以外,与实施例 9 同样进行实施例 24。除了实施例 9 中将轴的连续提起速度为 50.0 μm/hr 以外,与实施例 9 同样进行实

实施例 25。实施例 24-25 中可不产生裂纹地制造自支撑膜。实施例 24 和 25 得到的自支撑化膜在物性方面,晶格常数和带隙与实施例 9 几乎相同,在生长速度低的实施例 24 中,(002) 面的摇摆曲线半峰宽较窄,可见结晶性良好。另一方面,生长速度快的实施例 25 中,(002) 面的摇摆曲线半峰宽较宽,可见结晶性降低。

[0136] 以下,对作为本发明的一个实施方式的含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的培养法、即通过液相外延生长法在 ZnO 基板单晶上生长含 Mg 的 ZnO 系混合单晶的方法进行说明。本发明并不限于以下的实施例。

[0137] (实施例 26)

[0138] 通过以下的工序,通过液相外延(Liquid phase epitaxial:LPE)生长法制作含 Mg 的 ZnO 系混合单晶。在内径 75mm Φ 、高 75mmh、厚 1mm 的铂坩埚中,作为原料加入 ZnO、MgO、Al₂O₃、PbO 和 Bi₂O₃ 分别为 32.94g、1.81g、0.002g、800.61g 和 834.39g。此时作为溶质的 ZnO 的浓度为 7mol%,Zn 和 Mg 之比 $MgO/(ZnO+MgO) = 10mol\%$,作为溶剂的 PbO 和 Bi₂O₃ 的浓度为 $PbO : Bi_2O_3 = 66.7mol\% : 33.3mol\%$ 。将加入了原料的坩埚设置于图 4 所示的炉中,在坩埚底温度约 840℃下保持 1 小时,并用 Pt 搅拌夹具搅拌使其溶解。其后,将坩埚底温度降温至约 808℃,然后将用水热合成法培养的 +c 面方位尺寸为 10mm $\times$ 10mm $\times$ 538 μ m 的 ZnO 单晶基板作为种晶与熔液接触,边以 30rpm 旋转升降轴、边在同一温度下使其生长 80 小时。此外,H1、H2、H3 的设定温度在维持补偿量差的状态下以 -0.1℃/hr 的速度使其降温。此外,在经过 LPE 生长期间、即 80 小时,连续地提起轴 500 μ m 左右。此时的轴提起速度为约 6.3 μ m/hr。此时,轴旋转方向每隔 2 分钟将其反转。其后,通过上升升降轴,从熔液脱离,通过以 100rpm 旋转轴,甩开熔液成分,其后缓慢冷却至室温,得到无裂纹的无色透明的含 Mg 的 ZnO 系混合单晶。LPE 生长膜厚为 397 μ m,此时的生长速度为约 5.0 μ m/hr。接着,实施以下所示的自支撑化处理。将内表面(水热合成基板的 -c 面侧)用蜡固定在陶瓷板上。用横型平面研削盘研削处理约 50 μ m 而使得 +c 面的 LPE 面变平坦。其后,重新糊正反面,通过研削处理与水热合成基板厚度相当的量而得到自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶。厚度为约 347 μ m 左右。将自支撑膜再次用蜡固定在陶瓷板上,用金刚石浆液实施研磨处理,用胶态二氧化硅实施抛光处理。自支撑膜的正反面的研磨量在 + 面为 33 μ m、在 - 面为 28 μ m。对自支撑膜中央部 50 μ m 见方用原子力显微镜(Atomic Force Microscopy:AFM)评价平坦性,为 $Ra = 0.3nm$ 。

[0139] 接着,对所得自支撑膜的正反面进行 PL 发光波长的分布测定,正反面均为 357.5nm $\pm$ 0.2nm 的分布。将其换算为带隙时, $E_g = 3.468eV \pm 0.002eV$ 。含 Mg 的 ZnO 系混合单晶中,Mg/(Zn+Mg) 组成变化 10% $\pm$ 1% (相当于组成变化为 $\pm 10\%$) 时,PL 发光波长变化为 357.5nm $\pm$ 2.1nm 左右,带隙变化为 3.468eV $\pm$ 0.20eV 左右,因此,实施例 26 的自支撑化膜的 Mg/(Zn+Mg) 均匀性为约 $\pm 1\%$,同样带隙均匀性为约 $\pm 0.6\%$ 。此外,测定所得自支撑化膜的沿 c 面垂直切断得到的面的 CL 发光波长分布,为与 PL 发光波长同样的 $E_g = 3.468eV \pm 0.2nm$ 。从以上的结果可知,实施例 26 的自支撑化膜的 Mg/(Zn+Mg) 均匀性为 $\pm 1\%$ 以内,面内方向和膜厚方向任一方向组成均匀性均为 $\pm 10\%$ 以内。

[0140] 接着,使用动态二次离子质谱法测定自支撑化膜正反面和沿 c 面垂直切断得到的面的 Li 浓度,任一面均是 Li 浓度为检测下限 5×10^{13} 个/cm³ 以下。

[0141] 将实施例 26 的 LPE 生长条件、研削和研磨膜厚、物性示于表 10。另外,“载流子浓

度”和“载流子迁移率”是使用 TOYO Corporation 制造的霍耳效果・电阻率测定装置,通过 Van Der Pauw 法在室温下测定的。

[0142]

表 10

	基板厚	生长温度	生长时间	膜厚	生长速度	轴提起		裂纹产生	研磨			自支撑膜	摇摆曲线 半峰宽	晶格常数		带隙	传导性		
						轴提起	提起速度												
	μm	℃	hr	μm	μm/hr	μm	μm/hr		LPE膜	基板	—c	μm	(002)面	c轴	a轴	eV	载流子 浓度 个/cm ³	载流子 迁移率 cm ² /V·sec	
实施例26	538	808	80	397	5.0	500	6.3	无	50	538	28	286	27	5.197	3.252	3.47	2.4E+18	90	
比较例1	537	807.8	80	385.0	4.81	500	6.25	无	50	517	23	284	32	5.1974	3.2516	3.45	2.6E+18	88	

[0143] 实施例 27-31

[0144] 改变实施例 26 的 MgO 加入组成和轴提起方式,用表 11 的方法得到自支撑化膜。任一膜从 PL 发光波长求得的带隙为 3.32 ~ 3.54eV,表明是带隙比水热合成基板更宽的自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片。此外,任一膜的 (002) 面摇摆曲线半峰宽均为 27-45arcsec,具有高的结晶性。此外,自支撑化处理后的正反面的 Li 浓度全部为检测下限以下的 5×10^{13} 个 /cm³ 以下。

[0145] 另一方面,实施例 31 中,连续地至间歇地改变轴提起方法。反复 5 次使轴停止且经过 16 小时后提起轴 100 μm 的工序,以 80 小时计共计提起 500 μm。提起平均速度为 6.3 μm/hr,与实施例 30 的提起速度相同。表现结晶性的 (002) 面的摇摆曲线半峰宽中,实施例 31 的结晶性降低。认为是反映了间歇地提起时、提起轴时的结晶生长的不稳定性的结果。

[0146]

表 11

	基板厚	生长温度	生长时间	膜厚	生长速度	轴提起			裂纹产生	研削			研磨		自支撑膜	摇摆曲线半峰宽 (002)面	晶格常数			带隙	传导性		加入组成		轴提起方式
						轴提起速度	轴提起速度	轴提起速度		LPE膜	基板	+c	-c	c轴			a轴	eV	载流子浓度		载流子迁移率	MgO/(MgO+ZnO)			
																							μm	μm/hr	
实施例27	538	789	80	397	5.0	500	6.3	无	50	538	33	28	286	27	5.202	3.251	3.32	2.4E+18	110	1.2	1.2	随时间地			
实施例28	521	797	80	425	5.3	500	6.3	无	50	521	30	26	319	28	5.200	3.251	3.38	1.2E+18	103	5.0	5.0	随时间地			
实施例29	520	815	80	406	5.1	500	6.3	无	50	520	22	24	310	41	5.198	3.251	3.52	2.2E+18	71	13.0	13.0	随时间地			
实施例30	520	818	80	389	4.9	500	6.3	无	50	520	25	23	291	27	5.195	3.251	3.54	2.1E+18	58	14.5	14.5	随时间地			
实施例31	520	818	80	395	4.9	500	6.3	无	50	520	28	23	294	45	5.195	3.251	3.54	2.6E+18	56	14.5	14.5	间歇地			

[0147] 比较例 3-7

[0148] 除了不进行轴提起以外,通过与实施例 27-31 同样的方法制造自支撑含 Mg 的 ZnO

系混合单晶晶片膜。任一生长膜均看到了以 Pt 夹具为基点的熔剂析出,在生长中、冷却中、研削 / 研磨的任一工序中均产生裂纹。从以上的结果可知,在进行用于得到自支撑含 Mg 的 ZnO 系混合单晶晶片的厚膜生长时,通过轴提起来进行生长,从而可抑制以 Pt 夹具为基点的熔剂析出。抑制了熔剂析出,则可减少生长、冷却和研削 / 研磨各工序中的裂纹产生。

[0149] 实施例 32-33

[0150]

表 12

	基板 厚 μm	生长 温度 ℃	生长 时间 hr	膜厚 μm	生长 速度 μm/hr	轴提起		裂纹 产生	研削		研磨		自 支撑膜	摇摆曲线 半峰宽 (002) arcsec	晶格常数		带隙 eV	传导性		加入组成	轴提起 方式
						轴提起 速度 μm/hr	轴提起 速度 μm/hr		LPE膜 μm	基板 μm	+c μm	-c μm			c 轴 A	a 轴 A		载流子 浓度 个/cm ³	载流子 迁移率 cm ² /V·sec		
实施例 32	520	818	80	350	4.4	160	2.0	无	50	520	27	25	248	20	5.195	3.250	3.54	2.0E+18	72	MgO/(Mg O+ZnO) mol%	随时间地
实施例 33	520	818	40	311	7.8	2000	50.0	无	50	520	25	24	212	60	5.195	3.251	3.54	2.3E+18	50	14.5	随时间地
比较例 7	520	818.1	80	330.0	4.13	100	1.25	有	50	520	32	23	225	25	5.1490	3.2506	3.54	1.90E+18	75	14.5	随时间地
比较例 8	520	818.1	40	-	-	2200	55	基板离 开熔液												14.5	随时间地

[0151] 实施例 31 中,将间歇地轴提起变为连续地轴提起、将连续地轴提起的速度变为 2.0 μm/hr,除此以外,与实施例 31 同样进行实施例 32。实施例 31 中,将间歇地轴提起变为

连续地轴提起,将连续地轴提起的速度变为 $50.0\ \mu\text{m/hr}$ 、生长时间变为 80 小时~40 小时,除此以外,与实施例 31 同样进行实施例 33。实施例 32 和 33 中,可不产生裂纹地制造自支撑膜。在实施例 32 和 33 中得到的自支撑化膜的物性方面晶格常数和带隙与实施例 31 几乎相同、但生长速度低的实施例 32 中,(002) 面的摇摆曲线半峰宽较窄,可见结晶性良好。另一方面,生长速度快的实施例 33 中(002) 面的摇摆曲线半峰宽较宽,可见结晶性降低。

[0152] 产业上的可利用性

[0153] 本发明涉及 ZnO 系半导体材料,尤其可在光学领域、电气 / 电子工业领域中使用。

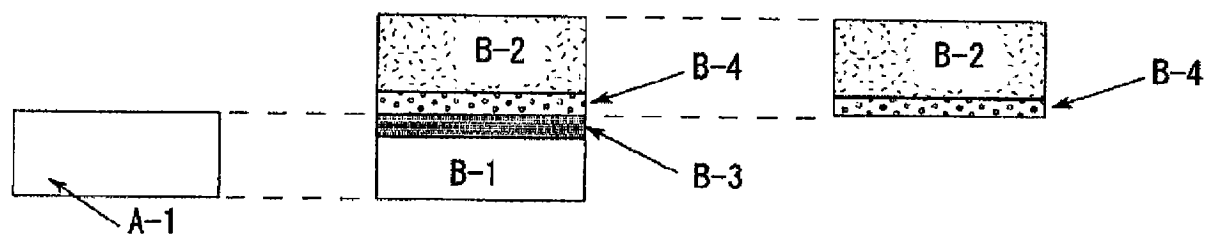


图 1

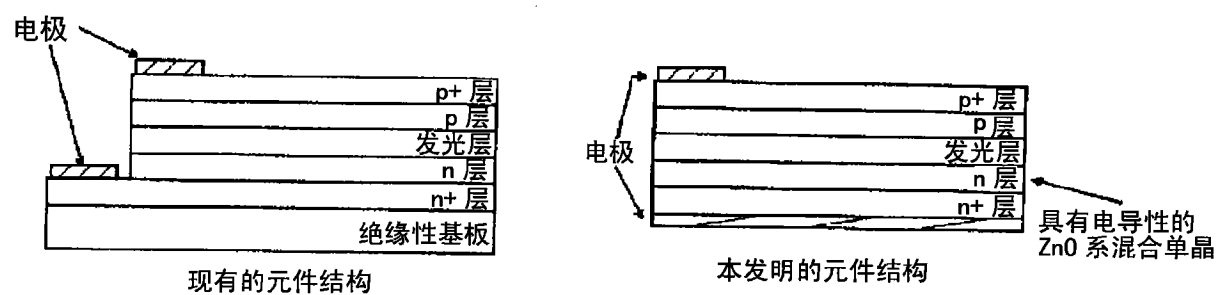


图 2

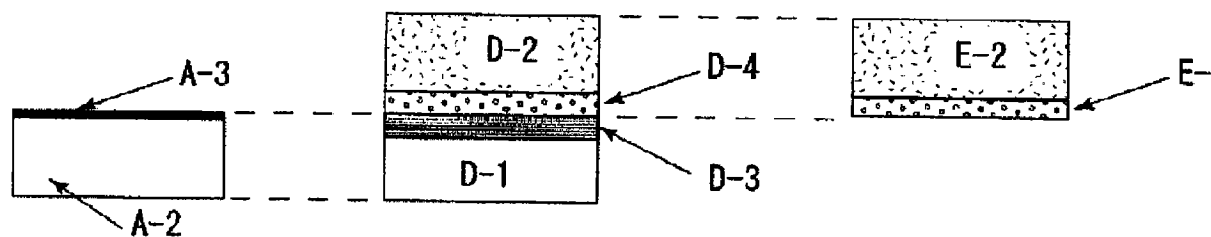


图 3

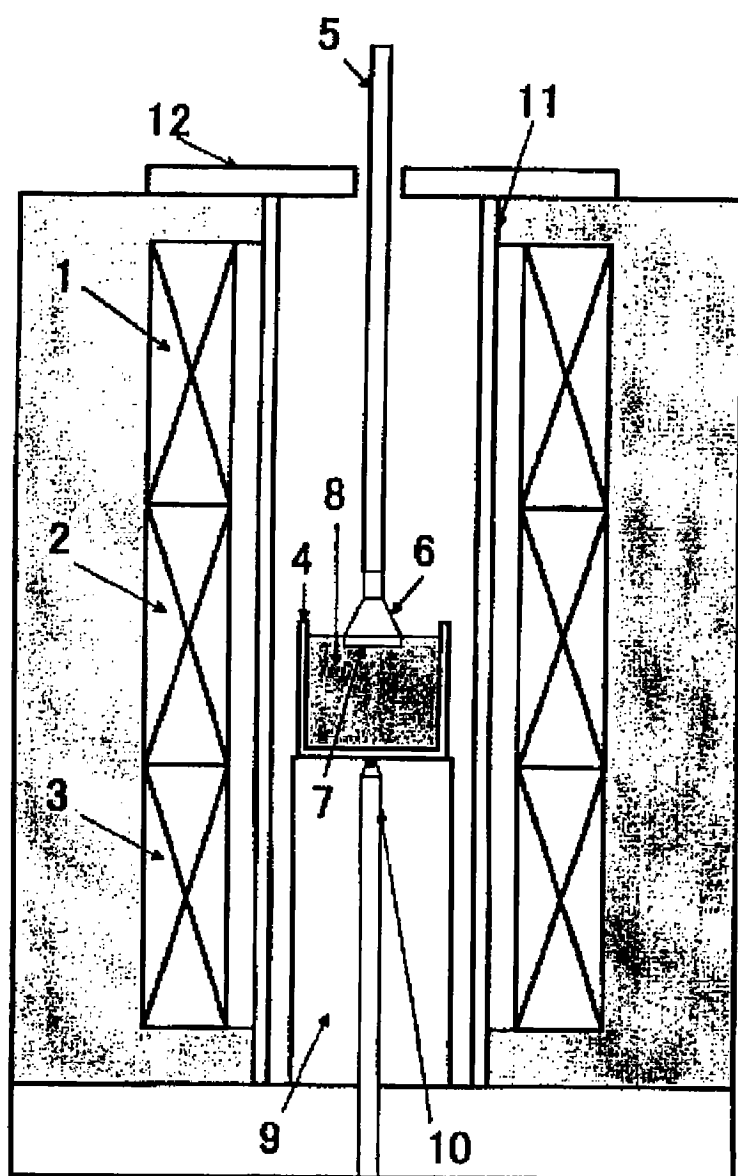


图 4