(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/145161 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01) *C01F 5/02* (2006.01)
C01B 13/08 (2006.01) *C01G 11/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058156

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東芝三菱電機産業システム株式会社(TOSHIBA MITSUBISHI-ELECTRIC INDUSTRIAL SYSTEMS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目１３番１６号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白幡 孝洋 (SHIRAHATA Takahiro) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目１３番１６号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 Tokyo (JP). 織田 容征 (ORITA Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目１３番１６号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 Tokyo (JP). 平松 孝浩 (HIRAMATSU Takahiro) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目１３番１６号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 吉竹 英俊, 外(YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見１丁目４番７０号住友生命ＯＢＰプラザビル１０階 Osaka (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

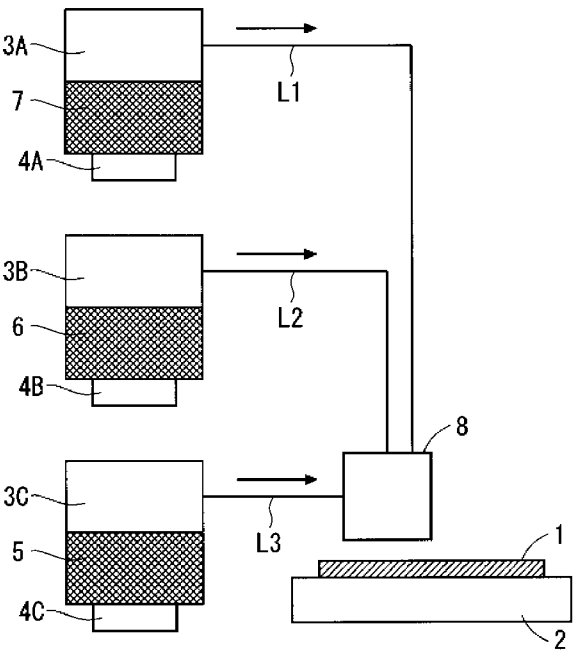
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING METAL OXIDE FILM AND METAL OXIDE FILM

(54) 発明の名称 : 金属酸化膜の製造方法および金属酸化膜

[図4]



(57) **Abstract**: The present invention provides a method that is for producing a metal oxide film and that can produce a metal oxide film having a low resistance at a low cost. In the method for producing a metal oxide film, a solution (7) containing an alkyl metal is misted at a substrate (1) disposed in a non-vacuum. Furthermore, when misting the solution (7), a dopant solution (5) containing a dopant comprising an inorganic compound is misted at the substrate (1).

(57) 要約: 本発明は、低コストにて低抵抗の金属酸化膜を作製することができる金属酸化膜の製造方法を提供する。そこで、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、アルキル金属を含む溶液（７）を、非真空下に配置された基板（１）に対して噴霧する。さらに、当該溶液（７）の噴霧の際に、基板（１）に対して、無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液（５）を噴霧する。

WO 2013/145161 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 ： 金属酸化膜の製造方法および金属酸化膜

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化膜の製造方法および金属酸化膜に関する発明であり、たとえば太陽電池や電子デバイス等で使用される金属酸化膜の製造方法において適用することができる。

背景技術

[0002] 太陽電池や電子デバイスなどにおいて用いられる金属酸化膜を成膜する方法として、たとえば真空を利用した、ＭＯＣＶＤ（Ｍｅｔａｌ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：有機金属気相成長）法やスパッタ法などが採用されている。これらの金属酸化膜の製造方法で作製された金属酸化膜は、膜特性が優れている。

[0003] たとえば、上記金属酸化膜の製造方法で透明導電膜を作製した場合には、当該透明導電膜の抵抗は低抵抗であり、また当該作製後の透明導電膜に対して加熱処理を施しても、当該透明導電膜の抵抗は上昇しない。

[0004] なお、ＭＯＣＶＤ法による亜鉛酸化膜の成膜に関する先行文献として、たとえば特許文献１が存在する。さらに、スパッタ法による亜鉛酸化膜の成膜に関する先行文献として、たとえば特許文献２が存在する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１１－１２４３３０号公報

特許文献2：特開平９－４５１４０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、ＭＯＤＶＤ法では、当該方法を実現するためには高コストが必要となり、また空気中で不安定な材料を用いる必要があり、利便性の点では劣っていた。また、スパッタ法により、積層構造の金属酸化膜を作製す

る際には装置が複数台必要となり、装置コスト増大が問題となっていた。したがって、低コストにて低抵抗の金属酸化膜を作製することができる金属酸化膜の製造方法が、望まれる。

[0007] そこで、本発明では、低コストにて低抵抗の金属酸化膜を作製することができる金属酸化膜の製造方法を提供することを目的とする。また、当該金属酸化膜の製造方法により成膜された金属酸化膜を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成するために、本発明に係る金属酸化膜の製造方法は、（Ａ）アルキル金属を含む溶液を、非真空下に配置された基板に対して噴霧する工程と、（Ｂ）前記工程（Ａ）の際に、前記基板に対して、無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液を噴霧する工程とを、備えている。

発明の効果

[0009] 本発明に係る金属酸化膜の製造方法は、（Ａ）アルキル金属を含む溶液を、非真空下に配置された基板に対して噴霧する工程と、（Ｂ）前記工程（Ａ）の際に、前記基板に対して、無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液を噴霧する工程とを、備えている。

[0010] 以上のように、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、非真空下において基板に対する金属酸化膜の成膜処理を実施している。したがって、成膜処理に要するコスト（成膜装置コスト）の削減を図ることができ、また利便性の向上も実現することができる。

[0011] また、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、アルキル金属を含む溶液を基板に対して噴霧することにより、金属酸化膜を成膜している。アルキル金属は反応性が高いので、成膜時には、基板に対して低温（２００℃以下）の加熱処理を施せばよく、高温の加熱処理を基板に施す必要がなくなる。

[0012] また、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、アルキル金属を含む溶液と無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液とを、基板に対して噴霧することにより、基板上に金属酸化膜を成膜している。したがって、ド

ーパント溶液の基板への供給により、当該ドーパント溶液の供給に起因した金属酸化膜内への有機物の混入を防止することができ、結果として、成膜される金属酸化膜の低抵抗化を図ることが可能となる。

[0013] この発明の目的、特徴、局面、および利点は、以下の詳細な説明と添付図面とによって、より明白となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]有機化合物から成るドーパントを溶解させたドーパント溶液を用いて成膜された金属酸化膜に対する、抵抗率とモル濃度比との関係を示す図である。

[図2]有機化合物から成るドーパントを溶解させたドーパント溶液を用いて成膜された金属酸化膜に対する、膜厚とモル濃度比との関係を示す図である。

[図3]有機化合物から成るドーパントを溶解させたドーパント溶液を用いて成膜された金属酸化膜に対する、キャリア濃度と移動度とモル濃度比との関係を示す図である。

[図4]本発明に係る金属酸化膜の成膜方法を説明するための成膜装置構成図である。

[図5]無機化合物から成るドーパントを溶解させたドーパント溶液を用いて成膜された金属酸化膜に対する、抵抗率とモル濃度比との関係を示す図である。

[図6]無機化合物から成るドーパントを溶解させたドーパント溶液を用いて成膜された金属酸化膜に対する、膜厚とモル濃度比との関係を示す図である。

[図7]無機化合物から成るドーパントを溶解させたドーパント溶液を用いて成膜された金属酸化膜に対する、キャリア濃度と移動度とモル濃度比との関係を示す図である。

[図8]金属酸化膜の成膜条件を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、非真空（大気圧）下での成膜処理を行う。ここで、当該非真空（大気圧）下で成膜された金属酸化膜は、高

抵抗となり得る。そこで、本発明では、非真空（大気圧）下で成膜された金属酸化膜においても高抵抗を抑制することができる金属酸化膜の製造方法を提供する。

[0016] まず、発明者らは、次のような金属酸化膜の製造方法を実施した。

[0017] つまり、アルキル金属を含む溶液を用意すると共に、低抵抗化を意図して、インジウム（Ｉｎ）を含む有機化合物を含むドーピング溶液を用意した。さらに、酸化源として、水を用意した。ここで、上記アルキル金属を構成する金属元素として、亜鉛（Ｚｎ）を採用した。そして、溶液、ドーピング溶液および水を各々ミスト化し、当該ミスト化した各液を加熱されている基板に対して噴霧した。

[0018] このように、有機化合物を含むドーピング溶液を使用し、基板に対して金属酸化膜の成膜を実施したところ、図１，２，３の実験結果に示す物性の金属酸化膜（亜鉛酸化膜）が成膜された。

[0019] 図１は、成膜された金属酸化膜の抵抗率と亜鉛に対するインジウムのモル濃度比との関係を示す実験結果である（なお、縦軸は抵抗率（Ω・ｃｍ）であり、横軸はＩｎ／Ｚｎモル濃度比（％）である）。

[0020] また、図２は、成膜された金属酸化膜の膜厚と亜鉛に対するインジウムのモル濃度比との関係を示す実験結果である（なお、縦軸は膜厚（ｎｍ）であり、横軸はＩｎ／Ｚｎモル濃度比（％）である）。

[0021] また、図３は、成膜された金属酸化膜の、キャリア濃度と移動度と亜鉛に対するインジウムのモル濃度比との関係を示す実験結果である（なお、左側の縦軸はキャリア濃度（cm^{-3}）であり、右側の縦軸は移動度（$cm^2/V \cdot s$）であり、横軸はＩｎ／Ｚｎモル濃度比（％）である）。

[0022] 金属酸化膜の低抵抗化を意図して、金属酸化膜に対してドーパント（インジウム）を導入した。しかしながら、図１に示すように、上記製造方法により成膜された金属酸化膜では、ドーパント濃度を増加させたとしても、当該金属酸化膜の抵抗率は低下しない。

[0023] より具体的には、上記製造方法により成膜された金属酸化膜では、ノンド

ープの金属酸化膜（Ｉｎ／Ｚｎ＝０％）の抵抗率よりも、ドーパントを含む金属酸化膜の抵抗率の方が大きくなる傾向にある。さらに、図１に示すように、ドーパント濃度を増加させたとしても、金属酸化膜の抵抗率は増加していく傾向にある。

[0024] また、図３においても、ドーパント濃度が増加するとキャリア濃度が増加するが、移動度が低下するという実験結果が得られている（ドーパント導入により金属酸化膜の低抵抗化が実現されている場合には、ドーパント濃度が増加する移動度も増加する傾向が、図３のデータの少なくとも一部には見られるはずであるが、図３ではその傾向が見られない）。

[0025] つまり、上記製造方法により成膜された金属酸化膜では、ドーパント濃度を増加させたとしても、金属酸化膜の抵抗率が、ノンドープの金属酸化膜の抵抗率よりも増加する傾向にあることが、図３においても示されている。

[0026] 発明者らは、図２に示すように、ドーパント濃度が少し増加するだけで、成膜される金属酸化膜の膜厚が大きく増加すること、および図３に示すように、ドーパント濃度を増加させたとしても、移動度が悪化し高抵抗化することなど、様々な事項に関して考察を重ねて、次のことを発見した。

[0027] つまり、有機化合物を含むドーパント溶液の採用により、ドーパント濃度を増加したとしても、成膜される金属酸化膜は高抵抗化することを、発明者らは見出した。さらに、発明者らは、無機化合物を含むドーパント溶液の採用により、ドーパント濃度を増加することにより、成膜される金属酸化膜は低抵抗化可能となることを、見出した。

[0028] 以下、この発明をその実施の形態を示す図面に基づいて具体的に説明する。

[0029] ＜実施の形態＞

具体的に、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法を、図４に示す製造装置（成膜装置）を用いて説明する。

[0030] まず、少なくともアルキル金属を含む溶液７を作製する。ここで、当該溶液７に含まれる金属元素として亜鉛を採用する。また、当該溶液７の溶媒と

して、エーテルやアルコールなどの有機溶媒を採用する。当該作製した溶液７は、図４に示すように、容器３Ａに充填される。

[0031] また、酸化源６として水（H_2O）を採用し、図４に示すように、当該酸化源６を容器３Ｂに充填する。なお、酸化源６としては、水以外に、酸素、オゾン、過酸化水素、N_2OやNO_2なども採用できるが、安価、取扱い容易の観点から水が望ましい（以下では、酸化源６が水であるとする）。

[0032] また、無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液５を作製する。たとえば、無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液５として、ホウ酸（H_3BO_3）溶液を採用できる。当該作製したドーパント溶液５は、図４に示すように、容器３Ｃに充填される。

[0033] 次に、上記ドーパント溶液５、酸化源６および溶液７を、を夫々ミスト化する。容器３Ａの底部には霧化器４Ａが配設されており、容器３Ｂの底部には霧化器４Ｂが配設されており、容器３Ｃの底部には霧化器４Ｃが配設されている。霧化器４Ａにより、容器３Ａ内の溶液７をミスト化し、霧化器４Ｂにより、容器３Ｂ内の酸化源６をミスト化し、霧化器４Ｃにより、容器３Ｃ内のドーパント溶液５をミスト化する。

[0034] そして、ミスト化された溶液７は経路Ｌ１を通ってノズル８に供給され、ミスト化された酸化源６は経路Ｌ２を通ってノズル８に供給され、ミスト化されたドーパント溶液５は経路Ｌ３を通ってノズル８に供給される。ここで、図４に示すように、経路Ｌ１と経路Ｌ２と経路Ｌ３とは各々、別通路である。

[0035] 一方、図４に示すように、加熱器２上に基板１が載置されている。ここで、基板１は非真空（大気圧）下に載置されている。当該非真空（大気圧）下に載置されている基板１に対して、ノズル８を介して、ミスト化した溶液７、ミスト化した酸化源６およびミスト化したドーパント溶液５を夫々、別個独立の噴出口から噴霧（供給）する。

[0036] ここで、当該噴霧の際には、当該基板１は、加熱器２により、例えば２００℃程度に加熱されている。

[0037] 以上の工程により、非真空（大気圧）下に載置されている基板１に対して、所定の膜厚の金属酸化膜（透明導電膜である亜鉛酸化膜）が成膜される。なお、本発明では、上記工程から明らかなように、成膜された金属酸化膜内には、亜鉛等のみならず、所定の量であるドーパントが含有されている。

[0038] さて、上記金属酸化膜の製造方法を利用し、基板１にアルキル金属として供給される金属元素（溶液７中の金属元素であり、上記では亜鉛）のモル濃度に対する、基板１に無機化合物として供給されるドーパント（ドーパント溶液５中のドーパントであり、上記ではホウ素）のモル濃度（以下、（ドーパントモル濃度）／（金属元素モル濃度）を、モル濃度比と称する）を、変更させて、複数の金属酸化膜を形成した。そして、各金属酸化膜に対して、抵抗率、膜厚、キャリア濃度および移動度を測定した。当該測定結果を、図５，６，７に示す。

[0039] ここで、本発明では、当該モル濃度比は、溶液７のノズル８（または基板１）へのキャリアガス供給量（リットル／分）、溶液７内の亜鉛のモル濃度、ドーパント溶液５のノズル８（または基板１）へのキャリアガス供給量（リットル／分）、およびドーパント溶液５内のドーパントのモル濃度を調整することにより、変更することが可能である。

[0040] 成膜・測定を行った各金属酸化膜は、ノンドープである亜鉛を含む金属酸化膜と、ドーパントと亜鉛とを含む複数の金属酸化膜とである。ここで、ドーパントは、ホウ素である。

[0041] また、ドーパントと亜鉛とを含む複数の金属酸化膜としては、基板１へ亜鉛およびホウ素を供給する際のＢ／Ｚｎモル濃度比が０．１６％であった金属酸化膜、基板１へ亜鉛およびホウ素を供給する際のＢ／Ｚｎモル濃度比が０．３２％であった金属酸化膜、基板１へ亜鉛およびホウ素を供給する際のＢ／Ｚｎモル濃度比が０．４％であった金属酸化膜、基板１へ亜鉛およびホウ素を供給する際のＢ／Ｚｎモル濃度比が１．０％であった金属酸化膜、および基板１へ亜鉛およびホウ素を供給する際のＢ／Ｚｎモル濃度比が１．８％であった金属酸化膜である。

[0042] ここで、上述した全ての金属酸化膜の成膜温度は、２００℃である。また、各金属酸化膜の成膜は、図４に示す成膜装置において形成され、成膜条件は、図８に示す通りである。

[0043] 図８に示すように、ノンドープの金属酸化膜では、基板１への亜鉛の供給量は、１．１ｍ（ミリ）ｍｏｌ／ｍｉｎであり、基板１への酸化剤（水）６の供給量は、６７ｍｍｏｌ／ｍｉｎである。

[0044] また、図８に示すように、上記Ｂ／Ｚｎモル濃度比が０．１６％，０．３２％，０．４％，０．８％，１．０％，１．８％である各金属酸化膜では、基板１への亜鉛の供給量は、１．１ｍｍｏｌ／ｍｉｎであり、基板１への酸化剤（水）６の供給量は、６７～１３３ｍｍｏｌ／ｍｉｎである。

[0045] また、図５は、上記成膜条件により図４の製造装置において成膜された各金属酸化膜における、抵抗率とモル濃度比との関係を示す測定データである。ここで、図５の縦軸は抵抗率（Ω・ｃｍ）であり、図５の横軸はＢ／Ｚｎモル濃度比（％）である。

[0046] また、図６は、上記成膜条件により図４の製造装置において成膜された各金属酸化膜における、膜厚とモル濃度比との関係を示す測定データである。ここで、図６の縦軸は膜厚（ｎｍ）であり、図６の横軸はＢ／Ｚｎモル濃度比（％）である。

[0047] また、図７は、上記成膜条件により図４の製造装置において成膜された各金属酸化膜における、キャリア濃度と移動度とモル濃度比との関係を示す測定データである。ここで、図７の左縦軸はキャリア濃度（cm^{-3}）であり、図７の右縦軸は移動度であり（cm^2／Ｖ・ｓ）であり、図７の横軸はＢ／Ｚｎモル濃度比（％）である。

[0048] ここで、図６，７では、上述したノンドープである亜鉛を含む金属酸化膜についての測定結果と、上述したＢ／Ｚｎモル濃度比が「０．１６％」「０．４％」「１．０％」「１．８％」であった金属酸化膜についての測定結果とを、図示している。

[0049] 有機化合物より成るドーパントをドーパント溶液に溶解させ、アルキル金

属を溶液に溶解させ、当該ドーパント溶液および当該溶液を基板１に対して噴霧することにより、金属酸化膜を基板１上に成膜したとする。

[0050] この場合には、図１に示したように、ノンドープの金属酸化膜の抵抗率に比べて、ドーピングされた各金属酸化膜の抵抗率は、大きくなる傾向にあった。さらには、図１に示したように、ドーピング濃度を増やすに連れて、各金属酸化膜の抵抗率が増加する傾向にあった。

[0051] これに対して、本発明に係る金属酸化膜の製造方法を適用して、無機化合物より成るドーパントをドーパント溶液５に溶解させ、アルキル金属を溶液７に溶解させ、ドーパント溶液５および溶液７を基板１に対して噴霧することにより、金属酸化膜を基板１上に成膜したとする。

[0052] この場合には、図５に示すように、ノンドープの金属酸化膜の抵抗率に比べて、抵抗率が低くなるドーピングされた金属酸化膜が形成されることが可能となる。

[0053] 具体的には、図５に示すように、ノンドープである金属酸化膜の抵抗率と、Ｂ／Ｚｎモル濃度比が１．８％であった金属酸化膜の抵抗率とは、ほぼ同じであった。一方、図５にし示すように、Ｂ／Ｚｎモル濃度比が０．１６％，０．３２％，０．４％，０．８％，１．０％であった金属酸化膜の抵抗率は何れも、ノンドープである金属酸化膜の抵抗率よりも小さかった。

[0054] つまり、図５に示した測定結果から、Ｂ／Ｚｎモル濃度比が１．８％未満であった金属酸化膜の抵抗率は、ノンドープである金属酸化膜の抵抗率よりも、低くなることが分かる。

[0055] なお、図５に示すように、Ｂ／Ｚｎモル濃度比が０．１６％，０．３２％，０．４％と増加するに連れて、金属酸化膜の抵抗率は急激に低下し、Ｂ／Ｚｎモル濃度比が０．４％であった金属酸化膜の抵抗率が最小値となる。そして、Ｂ／Ｚｎモル濃度比が０．４％，０．８％，１．０％，１．８％と増加するに連れて、金属酸化膜の抵抗率は徐々に上昇し、Ｂ／Ｚｎモル濃度比が１．８％であった金属酸化膜の抵抗率は、ノンドープである金属酸化膜の抵抗率と同程度となる。

[0056] ここで、図７において、Ｂ／Ｚｎモル濃度比が増加するに連れて、キャリア濃度が増加し、移動度も向上することが可能な、Ｂ／Ｚｎモル濃度比範囲が存在する。このことからも、本発明に係る金属酸化膜で成膜された金属酸化膜では、所定の量の無機化合物から成るドーパントが供給された場合には、当該成膜された金属酸化膜の抵抗率が低下する、ことが分かる。

[0057] なお、有機化合物より成るドーパントを採用して金属酸化膜を成膜した場合には、図２に示すように、ドーピング濃度を大きくするに連れて、膜厚は大きく増加した。これは、ドーパント溶液に含まれる有機物の金属酸化膜への混入が影響しているものと思われる。一方、本願発明のように、無機化合物より成るドーパントを採用して金属酸化膜を成膜した場合には、図６に示すように、ドーピング濃度を大きくするに連れて、膜厚は薄くなる傾向にある。

[0058] なお、図１～３の測定対象となった金属酸化膜の成膜条件と、図５～７の測定対象となった金属酸化膜の成膜条件とは、ドーパント溶液に含まれるものが、有機化合物であるか無機化合物であるかの点において相違しており、主な成膜条件は両者で同じである。

[0059] 以上のように、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、非真空下において基板１に対する金属酸化膜の成膜処理を実施している。したがって、成膜処理に要するコスト（成膜装置コスト）の削減を図ることができ、また利便性の向上も実現することができる。

[0060] ここで、発明者らは、アルキル金属でなく錯体系の金属を含む溶液を用いて金属酸化膜の成膜を実施した。この場合には、有機化合物からなるドーパントを基板に供給しても、金属酸化膜の抵抗率の抵抗化が可能であった。しかしながら、錯体系の金属では反応性が低いので、成膜時において基板１をかなり高温に加熱する必要がある。

[0061] これに対して、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、アルキル金属を含む溶液７を基板１に対して噴霧することにより、金属酸化膜を成膜している。ここで、アルキル金属は、反応性が高い。したがって、成膜時に

は、基板１に対して低温（２００℃以下）の加熱処理を施せばよく、高温の加熱処理を基板１に施す必要がなくなる。

[0062] また、アルキル金属を含む溶液と、有機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液とを、非真空下に配置された基板１に対して噴霧することにより、金属酸化膜を成膜した場合には、図１～３のデータを示すように、成膜される金属酸化膜は高抵抗化する傾向にある。

[0063] そこで、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、アルキル金属を含む溶液７と、無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液５とを、非真空下に配置された基板１に対して噴霧することにより、基板１上に金属酸化膜を成膜している。

[0064] したがって、ドーパント溶液５の基板１への供給により、当該ドーパント溶液５の供給に起因した金属酸化膜内への有機物の混入を防止することができ、結果として、成膜される金属酸化膜の低抵抗化を図ることが可能となる。このように、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、低温の成膜処理により、低抵抗の金属酸化膜を成膜することが可能となる。

[0065] なお、非真空（大気圧）下での成膜処理では、真空下における成膜処理と異なり、金属酸化膜内に有機物の混入がし易くなる。よって、無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液５を基板１に対して噴霧する工程を含む本発明は、非真空（大気圧）下での成膜処理において、より効果的である。

[0066] また、上記では、溶液７に溶解させるアルキル金属として、亜鉛を例示した。しかしながら、アルキル金属であれば他の金属元素であっても良く、たとえばカドミウム（Ｃｄ）やマグネシウム（Ｍｇ）なども採用できる。

[0067] また、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、無機化合物から成るドーパントとして、上記ホウ酸以外に、リン酸ボロン（BPO_4），臭化ボロン（BBr_3）、臭化ガリウム（$GaBr_3$）、塩化ガリウム（$GaCl_3$）、フッ化ガリウム（GaF_3）、ヨウ化ガリウム（GaI_3）、臭化インジウム（$InBr_3$）、塩化インジウム（$InCl_3$）、フッ化インジウム（In

F_3）、水酸化インジウム（$In(OH)_3$）、ヨウ化インジウム（InI_3）、臭化アルミニウム（$AlBr_3$）、塩化アルミニウム（$AlCl_3$）、フッ化アルミニウム（AlF_3）、水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$）、ヨウ化アルミニウム（AlI_3）等の採用も可能である。

[0068] しかしながら、無機化合物から成るドーパントとして上記ホウ酸を採用することにより、下記に示す様々な効果を奏することが可能である。

[0069] つまり、ホウ酸は、大気中で安定・安全に使用できる物質であるので、利便性の向上をより図ることができる。また、ホウ酸は、安価な材料であるので、金属酸化膜の製造コストを削減することができる。また、金属酸化膜（特に亜鉛酸化膜等）は、強酸・強塩基によりエッチングされやすいが、ホウ酸は弱酸である。したがって、成膜時にドーパントとしてホウ酸を基板１に噴霧したとしても、当該成膜の際に金属酸化膜がエッチングされることを防止できる。よって、無機化合物から成るドーパントとしてホウ酸を用いることにより、基板１上における金属酸化膜の成膜が阻害されることを防止できる。

[0070] なお、錯体系の金属を含む溶液とホウ酸を含むドーパント溶液とを基板に供給しても、金属酸化膜の抵抗率の抵抗化が可能であった。しかしながら、上記の通り、錯体系の金属では反応性が低いので、成膜時において基板をかなり高温に加熱する必要があり、低温処理の要請にはそぐわない。

[0071] また、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法において、成膜時において、基板１に供給されるアルキル金属のモル濃度に対する、基板１に供給される無機化合物から成るドーパント（ホウ素）のモル濃度を、１．８％未満とする。

[0072] このように、無機化合物から成るドーパントとしてホウ酸を使用した場合に、モル濃度比を上記１．８％未満とすることにより、図５に示したように、ノンドープである金属酸化膜の抵抗率よりも、低い抵抗率を有するドーピングされた金属酸化膜を成膜することができる。

[0073] また、溶液５の溶媒として有機溶媒を用いた場合には、当該溶液５には、

無機化合物から成るドーパントは溶解できない、という問題が発生する場合がある。そこで、図１に示すように、溶液７とドーパント溶液５とを別々の容器３Ａ，３Ｃに収納し、異なる系統Ｌ１，Ｌ３を介して（つまり、ノズル８の異なる噴出口から）、基板１に溶液７とドーパント溶液５とを各々噴霧することにより、上記のような問題を防止することができる。

[0074] また、本発明では、非真空下（大気圧下）での成膜処理であるので、大気中の酸素を酸化源として利用することができる。しかしながら、図１に例示するように、酸化源６を積極的に基板１に供給する構成を採用することにより、金属酸化膜の成膜速度の向上を図ることができ、また膜質の良い金属酸化膜の成膜も可能となる。

[0075] さらに、図１に示すように、溶液７と酸化源６とを別々の容器３Ａ，３Ｂに収納し、異なる系統Ｌ１，Ｌ２を介して（つまり、ノズル８の異なる噴出口から）、基板１に溶液７と酸化剤６とを各々噴霧することにより、溶液７と酸化剤６との反応を、基板１のみに限定することができる。換言すれば、容器内における溶液７と酸化剤６との反応を防止でき、また、基板１への供給経路における溶液７と酸化剤６との反応も防止できる。

[0076] なお、酸化剤６としては、オゾンや酸素なども採用することができる。しかしながら、オゾンは反応性が強く、酸素では反応性が弱い。そこで、酸素源６として水を採用する。これにより、低コストにて、反応性が適正な酸化剤６を、基板１に対して噴霧することができる。

[0077] また、図１に例示する成膜装置では、溶液７用の容器３Ａ、酸化源６用の容器３Ｂ、およびドーパント溶液５用の容器３Ｃが各々、別個独立に存在している。しかしながら、これらの容器３Ａ，３Ｂ，３Ｃの何れかを省略する構成も採用可能である。

[0078] たとえば、溶液７と酸化源６とを同じ一方の容器に入れ、ドーパント溶液５を他方の容器に入れる構成の採用も可能であり、または、ドーパント溶液５と酸化源６とを同じ一方の容器に入れ、溶液７を他方の容器に入れる構成の採用も可能であり、溶液７とドーパント溶液５とを同じ一方の容器に入れ

、酸化源６を他方の容器に入れる構成の採用も可能である。

[0079] 各溶液５，６，７毎に容器を分けるか、二つの溶液で共通の容器を使用するかは、ドーパント溶液７や酸化源６や溶液５の種類に応じて（たとえば、ドーパントの溶解性および各溶液５，６，７の反応性に依存して）、選択することができる。たとえば、ホウ酸は水に溶解するので、ドーパント溶液５であるホウ酸と酸化源６である水とは、同じ容器に入れることが可能である。また、有機溶媒を含む溶液５と無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液５とを同じ容器に入れることは困難である。また、基板１以外での溶液７と酸化源６との反応を避けたい場合には、溶液７と酸化源６とを同じ容器に入れることは好ましくない。

[0080] なお、上記モル濃度比の調整が必要な場合には、各々の溶液５，６，７毎に容器３Ａ，３Ｂ，３Ｃを設け、各溶液５，６，７を別系統Ｌ１，Ｌ２，Ｌ３を介して基板１へ供給する構成を採用することが好ましい。これは、当該構成では、当該モル濃度の調整が、最も容易だからである。

[0081] この発明は詳細に説明されたが、上記した説明は、すべての局面において、例示であって、この発明がそれに限定されるものではない。例示されていない無数の変形例が、この発明の範囲から外れることなく想定され得るものと解される。

符号の説明

[0082] １　基板

２　加熱器

３Ａ，３Ｂ，３Ｃ　容器

４Ａ，４Ｂ，４Ｃ　霧化器

５　ドーパント溶液

６　酸化源

７　溶液

８　ノズル

Ｌ１，Ｌ２，Ｌ３　経路

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）アルキル金属を含む溶液（７）を、非真空下に配置された基板（１）に対して噴霧する工程と、

（Ｂ）前記工程（Ａ）の際に、前記基板に対して、無機化合物から成るドーパントを含むドーパント溶液（５）を噴霧する工程とを、備える

ことを特徴とする金属酸化膜の製造方法。

[請求項2] 前記無機化合物から成るドーパントは、

ホウ酸である、

ことを特徴とする請求項１に記載の金属酸化膜の製造方法。

[請求項3] 前記工程（Ａ）および（Ｂ）において、

前記基板に供給される前記アルキル金属のモル濃度に対する、前記基板に供給される前記ドーパントのモル濃度が、１．８％未満である、

ことを特徴とする請求項２に記載の金属酸化膜の製造方法。

[請求項4] 前記工程（Ａ）および（Ｂ）において、

前記溶液および前記ドーパント溶液は各々、別系統（Ｌ１，Ｌ３）を介して、前記基板に供給される、

ことを特徴とする請求項１に記載の金属酸化膜の製造方法。

[請求項5] （Ｄ）前記工程（Ａ）および（Ｂ）の際に、前記基板に対して、酸化源（６）を噴霧する工程を、さらに備えている、

ことを特徴とする請求項１に記載の金属酸化膜の製造方法。

[請求項6] 前記工程（Ａ）および（Ｄ）において、

前記溶液および前記酸化源は各々、別系統（Ｌ１，Ｌ２）を介して、前記基板に供給される、

ことを特徴とする請求項５に記載の金属酸化膜の製造方法。

[請求項7] 前記工程（Ａ）、（Ｂ）および（Ｄ）において、

前記溶液、前記酸化源および前記ドーパント溶液は各々、別系統（

Ｌ１，Ｌ２，Ｌ３）を介して、前記基板に供給される、

ことを特徴とする請求項５に記載の金属酸化膜の製造方法。

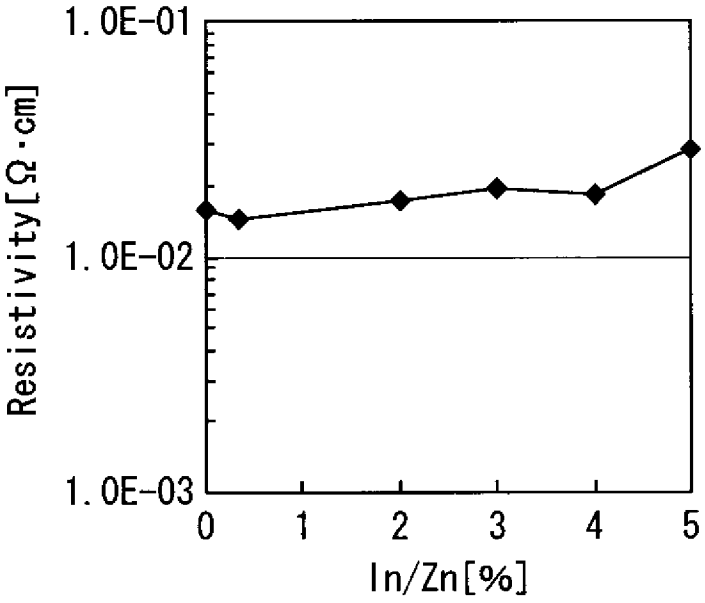
［請求項8］　前記酸化源は、

水である、

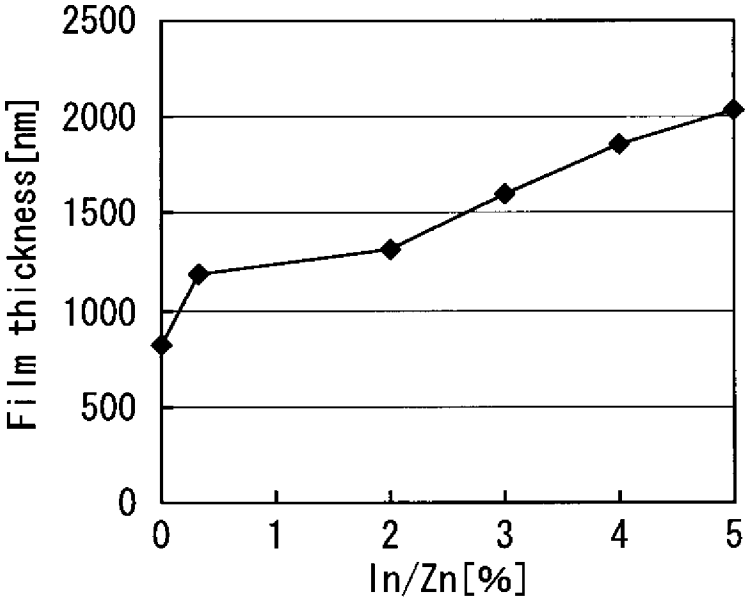
ことを特徴とする請求項５に記載の金属酸化膜の製造方法。

［請求項9］　請求項１乃至請求項８の何れかに記載の金属酸化膜の製造方法により作製された、ことを特徴とする金属酸化膜。

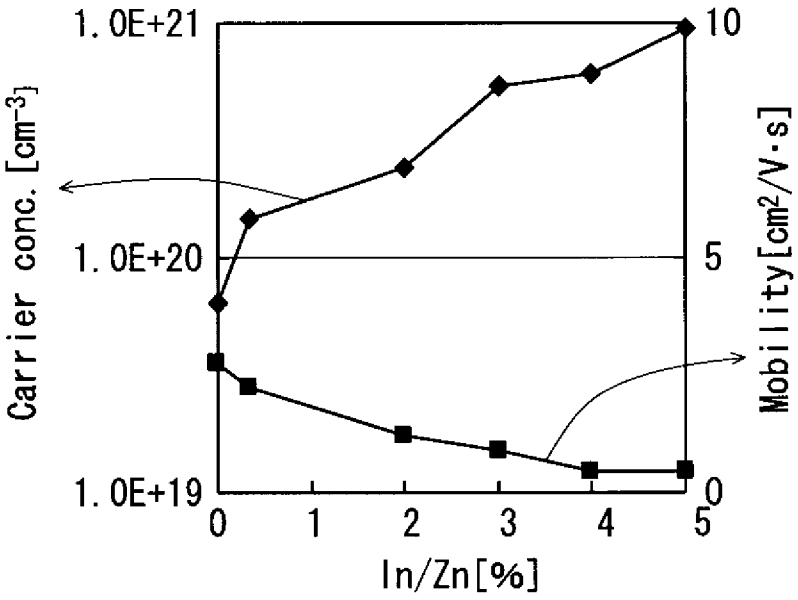
[図1]


1.0E-01
1.0E-02
1.0E-03
Resistivity[Ω・cm]
0
1
2
3
4
5
In/Zn[%]

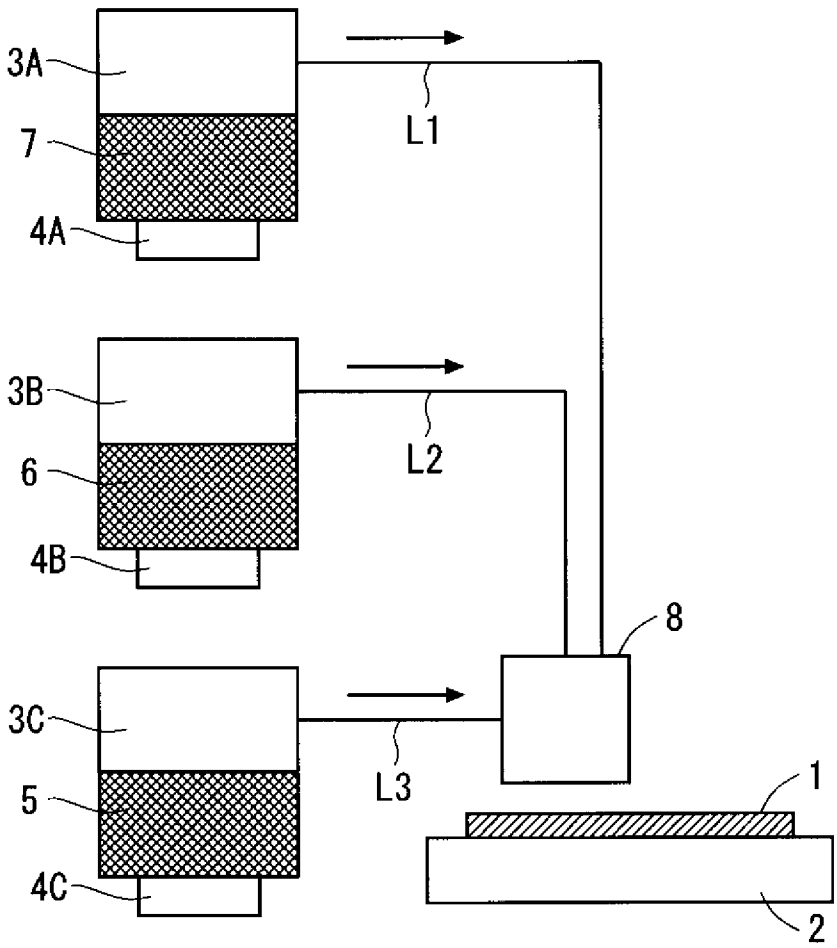
[図2]


2500
2000
1500
1000
500
0
Film thickness[nm]
0
1
2
3
4
5
In/Zn[%]

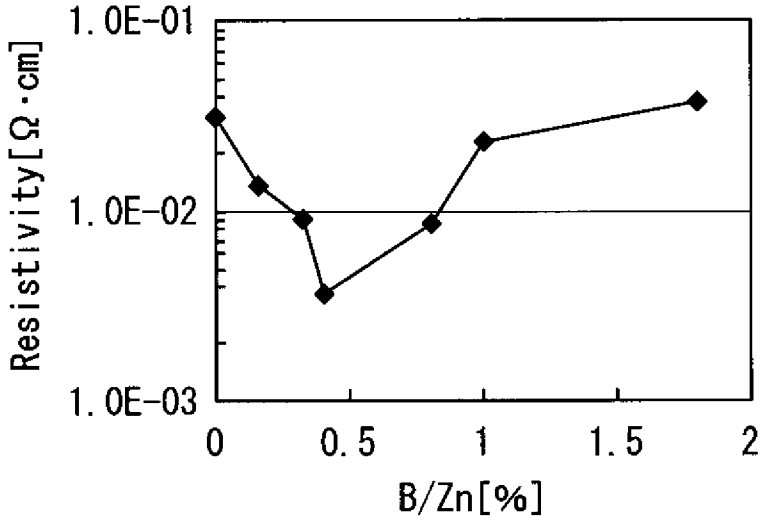
[図3]


1.0E+21
1.0E+20
1.0E+19
Carrier conc. [cm-3]
10
5
0
Mobility[cm2/V·s]
0
1
2
3
4
5
In/Zn[%]

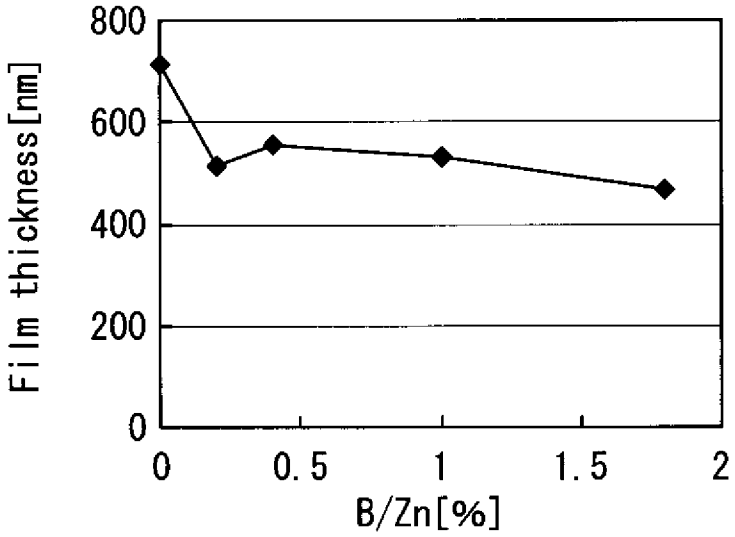
[図4]


3A
7
4A
L1
3B
6
4B
L2
8
3C
5
4C
L3
1
2

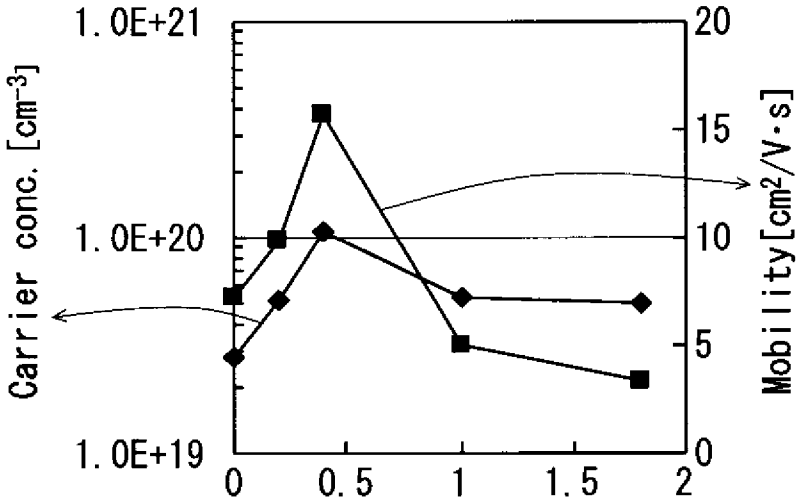
[図5]


1.0E-01
1.0E-02
1.0E-03
Resistivity[Ω·cm]
0
0.5
1
1.5
2
B/Zn[%]

[図6]


800
600
400
200
0
Film thickness[nm]
0
0.5
1
1.5
2
B/Zn[%]

[図7]


1.0E+21
1.0E+20
1.0E+19
Carrier conc. [cm-3]
20
15
10
5
0
Mobility[cm2/V·s]
0
0.5
1
1.5
2

[図8]

	Zn供給量 [mmol/min]	H_2O供給量 [mmol/min]
none-dope	1.1	67
B/Zn=0.16%	1.1	133
B/Zn=0.32%	1.1	133
B/Zn=0.4%	1.1	100
B/Zn=0.8%	1.1	67
B/Zn=1%	1.1	67
B/Zn=1.8%	1.1	67

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G9/02(2006.01)i, *C01B13/08*(2006.01)i, *C01F5/02*(2006.01)i, *C01G11/00*(2006.01)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)
C01G9/02, C01B13/08, C01F5/02, C01G11/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), Science Direct, Scopus, WPI, JSTPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/123030 A1 (Tosoh Finechem Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1 to 29; paragraph [0059]; fig. 17 & JP 2010-254481 A & JP 2011-46566 A & JP 2011-168407 A & TW 201109279 A	1,3,5,8,9 2,4,6,7
Y	JP 1-264929 A (Mitsubishi Metal Corp.), 23 October 1989 (23.10.1989), claims; page 2, lower left column, lines 9 to 11 (Family: none)	2
Y	WO 2010/035313 A1 (Toshiba Mitsubishi-Electric Industrial Systems Corp.), 01 April 2010 (01.04.2010), claims 10, 11 & CN 102165096 A	4,6,7

☒ 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
25 April, 2012 (25.04.12)	15 May, 2012 (15.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/155635 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims (Family: none)	1-9
A	J.G. LU, et al., Zno-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition, Journal of Crystal Growth, 2007, Vol.299, pp.1-10	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058156

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since the document 1 discloses method for production of metal oxide film which satisfies the definition in claim 1, the invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1 and does not have a special technical feature.

Therefore, six inventions (invention groups) comprising the inventions of claims 1-3, the invention of claim 4, the inventions of claims 5 and 6, the invention of claim 7, the invention of claim 8, and the invention of claim 9 are involved in claims.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Meanwhile, the invention of claim 1 having no special technical feature is classified into invention 1.

Document 1: WO 2010/123030 A1 (Tosoh Finechem Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５８１５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G9/02(2006.01)i, C01B13/08(2006.01)i, C01F5/02(2006.01)i, C01G11/00(2006.01)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.　C01G9/02, C01B13/08, C01F5/02, C01G11/00

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

CAplus(STN), Science Direct, Scopus, WPI, JSTPlus/JST7580(JDreamII)

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
X Y	WO 2010/123030 A1 (東ソー・ファインケム株式会社) 2010.10.28, 請求項 1-29, [0059], 図 17 & JP 2010-254481 A & JP 2011-46566 A & JP 2011-168407 A & TW 201109279 A	1,3,5,8,9 2,4,6,7
Y	JP 1-264929 A (三菱金属株式会社) 1989.10.23, 特許請求の範囲, 第２ページ左下欄第 9-11 行 (ファミリーなし)	2
Y	WO 2010/035313 A1 (東芝三菱電機産業システム株式会社) 2010.04.01, 請求項 10,11 & CN 102165096 A	4,6,7

☑　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
２５．０４．２０１２	１５．０５．２０１２

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）　４Ｇ　２９２７
横山　敏志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
A	WO 2011/155635 A1（住友金属鉱山株式会社）2011.12.15，特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-9
A	J.G. LU, et al., Zno-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition, Journal of Crystal Growth, 2007, Vol.299, pp.1-10	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５８１５６

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1には、請求項1の規定を満たす金属酸化物膜の製造方法が記載されているから、請求項1に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求の範囲には、請求項1-3に係る発明、請求項4に係る発明，請求項5,6に係る発明，請求項7に係る発明，請求項8に係る発明，請求項9に係る発明の6の発明(群)が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1に係る発明は、発明1に区分する。

文献1：WO 2010/123030 A1（東ソー・ファインケム株式会社）2010.10.28

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。