

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年2月12日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/020183 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/00 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01) H01L 21/363 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064227
- (22) 国際出願日: 2008年8月7日 (07.08.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-206930 2007年8月8日 (08.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ローム株式会社 (ROHM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町2番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中原 健 (NAKAHARA, Ken) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町2番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP). 赤坂 俊輔 (AKASAKA, Shunsuke) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町2番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP). 川崎 雅司 (KAWASAKI, Masashi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 大友明 (OHTOMO, Akira) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学

内 Miyagi (JP). 塚崎 敦 (TSUKAZAKI, Atsushi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

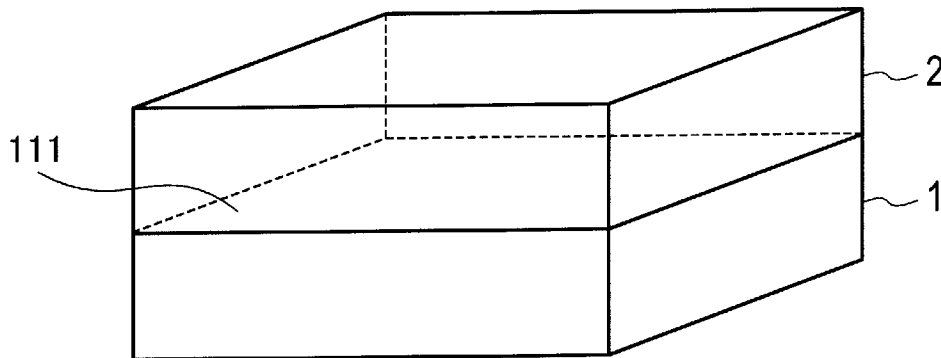
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門 琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

/ 続葉有 /

(54) Title: SEMICONDUCTOR ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: 半導体素子及び半導体素子の製造方法

FIG. 1



(57) Abstract: Disclosed is a semiconductor element having a semiconductor layer mainly composed of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$), wherein the content of manganese contained as an impurity in the semiconductor layer is $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ or less.

(57) 要約: $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) を主成分とする半導体層を備え、半導体層に含まれる不純物としてのマンガンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。

WO 2009/020183 A1



規則4.17に規定する申立て:

— 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に
関する申立て(規則4.17(iii))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

半導体素子及び半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化亜鉛系の半導体素子に係り、特にアクセプタドーピングが行われる半導体素子及び半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化亜鉛 (ZnO) 系の半導体は、ホールと電子の結合体である励起子の結合エネルギーが大きい (60meV)。このため、励起子が室温でも安定して存在でき、高効率で、かつ単色性に優れた光子の放出が可能である。そのため、照明やバックライト等の光源として用いられる発光ダイオード (LED)、高速電子デバイス、或いは表面弾性波デバイス等への ZnO 系半導体の応用が進められている。ここで、「ZnO 系」とは、ZnO をベースとした混晶材料であり、Zn (亜鉛) の一部を IIA 族若しくは IIB 族で置き換えたもの、O (酸素) の一部を VIB 族で置き換えたもの、またはその両方の組み合わせを含むものをいう。

[0003] しかし、p 型不純物を含む、例えば $\text{Mg Zn}_x \text{O}$ ($0 \leq x < 1$) からなる ZnO 系半導体を p 型半導体として利用する場合には、ZnO 系半導体にドーブしたアクセプタドーパントの活性化が困難であり、p 型の ZnO 系半導体を得ることが難しいという問題があった。技術の進歩により、p 型の ZnO 系半導体を得ることができるようになり、発光も確認されるようになってきたが、これらでは ScAlMgO_4 という特殊な基板を使用しなければならない等の制約がある (例えば、非特許文献 1、2 参照。)。このため、ZnO 基板上に形成された p 型の ZnO 系半導体膜を実現することが産業上望まれている。

非特許文献 1: ツカザキ (A. Tsukazaki)、他 著、「ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、第 44 巻 (Japanese Journal of Applied Physics vol.44)」、2005 年、p. 643

非特許文献 2: ツカザキ (A. Tsukazaki)、他 著、「ネイチャー・マテリアルズ、4 号 (Nature Materials 4)」、2005 年、p. 42

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、ZnO基板を用いた場合にもp型のZnO系半導体を容易に得ることはできない。ZnO系半導体に発生した自由キャリアを捕獲する捕獲中心が存在する場合、この捕獲中心によりZnO系半導体のp型化が阻害される。一般に、遷移金属は半導体中で捕獲中心であることが多い。発明者らは金属材料を固くする目的でよく使われるマンガン(Mn)がZnO中によく取り込まれることを見出した。つまり、ZnO系半導体中のMn原子数が多い場合に、ZnO系半導体のp型化が困難であるという問題がある。更に、ZnO系半導体を発光層として使用した場合の発光特性や、キャリア輸送特性にも悪影響がある。

[0005] 上記問題点を鑑み、本発明は、p型化が容易で、且つ発光特性を損なわないZnO系の半導体素子及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

[0006] 本発明の一態様によれば、 $\text{Mg Zn}_x \text{O}$ ($0 \leq x < 1$)を主成分とする半導体層を備え、その半導体層に含まれる不純物としてのマンガンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下である半導体素子が提供される。

[0007] 本発明の他の態様によれば、Mn濃度が5000ppm以下の材料からなる基板ホルダーに基板を搭載するステップと、基板ホルダーに搭載された基板上に、 $\text{Mg Zn}_x \text{O}$ ($0 \leq x < 1$)からなる半導体層を結晶成長させるステップとを含む半導体素子の製造方法が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、p型化が容易で、且つ発光特性を損なわないZnO系の半導体素子及びその製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施の形態に係る半導体素子の構成を示す模式図である。

[図2]六方晶構造を説明するための模式図である。

[図3]四重極型質量分析を用いてSIMSを行う装置の構成例を示す模式図である。

[図4]本発明の実施の形態に係る半導体素子を製造する薄膜形成装置の例を示す

模式図である。

[図5]酸化させたインコネル板の断面をSEM-EDXで観察した結果を示す写真である。

[図6]Mnを含む基板ホルダー20を用いて形成したMgZnOをSIMSにより分析した結果の例を示すグラフである。

[図7]Mnの二次イオン強度とPL積分強度との関係を説明するためのグラフである。

[図8]SiCからなる基板ホルダー20を用いて形成したMgZnOをSIMSにより分析した結果の例を示すグラフである。

[図9]Niからなる基板ホルダー20を用いて形成したMgZnOをSIMSにより分析した結果の例を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 次に、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。又、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

[0011] 又、以下に示す実施の形態は、この発明の技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであつて、この発明の技術的思想は、構成部品の材質、形状、構造、配置等を下記のものに特定するものでない。この発明の技術的思想は、特許請求の範囲において、種々の変更を加えることができる。

[0012] 本発明の実施の形態に係る半導体素子は、図1に示すように、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) を主成分とする半導体層2を備え、半導体層2に不純物として含まれるマンガンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以下である。半導体層2は、意図しない不純物を除けば、アンドープの $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 、或いは、n型不純物若しくはp型不純物を含む $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ からなる。

[0013] 半導体層2に含まれるp型不純物は半導体層2にアクセプタドーピングされた不純物であり、例えば窒素(N)、銅(Cu)、リン(P)等が採用可能である。半導体層2に含

まれるn型不純物には、例えばアルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)等のIII族半導体等が採用可能である。

[0014] 半導体層2は、基板1の基板主面111上に配置される。基板1は、例えば $\text{Mg Zn}_y\text{O}_{1-y}$ ($0 \leq y < 1$)等が採用可能である。ZnO系半導体は、窒化ガリウム(GaN)等と同様に、ウルツァイトと呼ばれる六方晶構造を有する。したがって、基板1及び半導体層2の結晶構造は六方晶系される。ここで、基板主面111はc面とする。そのため、基板主面111上に $\text{Mg Zn}_x\text{O}_{1-x}$ を成長して形成される半導体層2の主面はc面となる。図2に、六方晶の結晶構造を示す。図2は、六方晶の結晶構造のユニットセルを示す模式図である。

[0015] 図2に示すように、六方晶系のc軸(0001)は六角柱の軸方向に延伸し、このc軸を法線とする面(六角柱の頂面)がc面{0001}である。c面は、+c軸側と-c軸側とで異なる性質を示し、極性面(Polar Plane)と呼ばれる。六方晶構造の結晶では、分極方向がc軸に沿っている。

[0016] 六方晶系においては、六角柱の側面がそれぞれm面{1-100}であり、隣り合わない一对の稜線を通る面がa面{11-20}である。m面やa面は、c面に対して垂直な結晶面であり、分極方向に対して直交しているため、極性のない平面、すなわち、非極性面(Nonpolar Plane)である。

[0017] 半導体層2のMnの濃度、二次イオン強度は、例えば四重極型質量分析を用いた2次イオン質量分析(SIMS)によって測定される。図3に、四重極型質量分析を用いてSIMSを行う装置の構成例を示す。一次イオンが照射された固体試料50から、スパッタリング現象により固体試料を構成する物質が真空中に放出される。放出された物質は、磁場を通過することで特定質量の二次イオンのみが四重極分析計60を通過して検出器70に入射され、元素分析が行われる。四重極型質量分析を使用したSIMSの場合、固体試料を設置する試料台の電位は通常接地されるため、一次イオン引き出しエネルギーがそのまま入射エネルギーとなる。このため、高い深さ分解能が要求される場合に、一次イオンの加速エネルギーを極限まで低くして分析することが可能である。

[0018] 既に説明したように、自由キャリアを捕獲する捕獲中心となるMn原子が半導体層2

に多く含まれる場合、半導体層2のp型化が阻害される。そのため、半導体層2に含まれるMnの原子数を抑制することにより、半導体層2のp型化が容易になる。

[0019] 現在、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜を含むZnO系半導体膜を高純度に形成するために、分子線エピタキシー(MBE)法を採用するのが一般的である。MBE法は、原料として元素材料を使用するため、化合物材料を使用する有機金属気相成長(MOCVD)法に比べて、原料の時点での純度を上げることができる。

[0020] 本発明の実施の形態に係る半導体素子を形成するMBE法に使用可能な薄膜形成装置の例を図4に示す。図4に示す薄膜形成装置は、基板1を加熱する加熱源10、基板1を保持する基板ホルダー20、基板1上に形成する半導体層2の原料を供給するセル11及びセル12を備える。加熱源10には、赤外線ランプ等が採用可能である。

[0021] 図4に示した例では、セル11から亜鉛(Zn)が供給される。セル12はラジカル発生器であり、ZnO膜等の気体元素を含む化合物の結晶成長についてMBE法を適用する場合に使用される。ラジカル発生器は、通常、PBN(pyrolytic boron nitride)や石英からなる放電管121の外側周囲を高周波コイル122が取り巻いた構造であり、高周波コイル122は高周波電源(不図示)に接続する。図4に示した例では、セル12内部に供給された酸素(O)に高周波コイル122によって高周波電圧(電界)が印加されてプラズマが発生し、プラズマ粒子(O^*)がセル12から供給される。

[0022] 基板ホルダー20の材料には、一般的に、耐熱性や耐酸化性に優れたニッケル(Ni)ベースの合金であるインコネルや、セラミック等が採用可能である。結晶成長装置の基板ホルダーに使用されることの多いステンレス鋼(SUS)材は、ZnO等の酸化物結晶成長においては高温化で腐食するため、本発明の実施の形態に係る半導体素子を形成するMBE法では使用できない。インコネルには多数の種類があるが、鉄(Fe)が主体のSUSと異なり、Niが主体であることが共通しており、Mn、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)、Fe等とNiとの合金である。ただし、基板ホルダー20に含まれるMnが結晶成長時に半導体層2に混入して半導体層2のp型化を阻害することを防止するため、以下に説明するように基板ホルダー20に使用するインコネルの材料には注意が必要である。

[0023] 図5(a)～図5(d)に、インコネル板を大気中で1000℃に熱して表面が黒くなるまで酸化させた後、その断面を走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析装置を組み合わせたSEM-EDXで観測した結果を示す。図5(a)～図5(d)は、インコネル板断面の酸素(O)、Cr、Mn、Niの各元素をそれぞれ示したものであり、各図の上側がインコネル板の表面である。図5(a)～図5(d)に示すように、酸化されたCrとMnがインコネル板の表面に存在している。Cr酸化物が非常に昇華しにくい材料であるのに対し、Mn酸化物は昇華しやすい材料である。

[0024] 図6(a)及び図6(b)に、Mnを含むインコネルを基板ホルダー20に採用した薄膜形成装置を用いてZnOからなる基板1上にMgZnOからなる半導体層2を形成し、この半導体層2の元素濃度及び2次イオン強度を、四重極型質量分析を用いたSIMSによって測定した結果の例を示す。図6(a)は、加熱源10として用いたヒータの入力電力を740Wとして、基板ホルダー20の温度が1043℃であった場合の分析結果である。図6(b)は、ヒータの入力電力を510Wとして、基板ホルダー20の温度が860℃であった場合の分析結果である。図6(a)、図6(b)において、グラフ右端側のMgの2次イオン強度が低い領域がZnO基板のデータである。図6(a)、図6(b)のいずれの場合も、基板1と半導体層2との間にMnが高濃度で存在している。そして、ヒータの入力電力が高く、基板ホルダー20が高温になるほど、半導体層2中のMn濃度が高い。薄膜形成装置では、基板ホルダー20が基板1の最も近くに存在する。このため、基板ホルダー20からMnが基板1に供給されと考えられる。

[0025] 図6(a)及び図6(b)において、基板1との界面と比べて成膜中のMn濃度が低いのは、酸素が供給されている状態ではMn酸化物が昇華されにくいためと考えられる。基板1は、水分等を除去するために、基板ホルダー20に保持された状態で、成膜前に真空中で結晶成長温度より高い温度でアニールされる。そのため、このアニール時に基板ホルダー20の表面のMn酸化物が昇華して、基板1の表面に付着すると考えられる。

[0026] 以上に説明したように、図5(a)～図5(d)及び図6(a)～図6(b)から、Mnを含むインコネルを図4に示した薄膜形成装置の基板ホルダー20に採用して基板1上にZnO系半導体からなる半導体層2を結晶成長させる場合に、基板ホルダー20から半導体

層2にMnが意図しない不純物として供給されることが明らかとなった。

[0027] Mnが混入したZnO膜ではキャリアが欠乏し、且つ、通常は $150\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度のキャリア移動度が数十 cm^2/Vs 程度に低下する。図7(a)、図7(b)に、Mn不純物濃度が異なる、ZnO基板上の半導体層2を積層したサンプルの室温フォトルミネセンス(PL)積分強度を比較する。ここでいうPL積分強度とは、340nm～420nmの範囲でPL強度を積分した室温での積分強度である。図7(a)はPL積分強度が1700のサンプルの、図7(b)はPL積分強度が8300のサンプルの、Mnの二次イオン強度とAl濃度を示す。図7(a)、図7(b)から、Mnの二次イオン強度が小さいほど、PL積分強度が大きいことがわかる。つまり、半導体層2のMnの二次イオン強度が大きいほど、発光特性が低下する。

[0028] 以上に示したような、Mnが多く混入したZnO膜ほどキャリア移動度や発光特性が低下することは、Mnが自由キャリアの捕獲中心になっていることを示している。したがって、アンドープ、n型、p型のZnO系半導体の発光特性やキャリア輸送特性を劣化させないため、及びZnO系半導体のp型化のためには、ZnO系半導体が含有するMn数が少ないほど好ましい。

[0029] 含有するMn数が抑制されたZnO系半導体からなる半導体層2は、シリコンカーバイド(SiC)等のセラミックからなる基板ホルダー20を採用することで、実現可能である。図8に、基板ホルダー20にSiCを採用した薄膜形成装置によって図1に示した半導体素子を形成し、四重極型質量分析を用いたSIMSによって半導体層2の2次イオン強度を測定した結果の例を示す。図8に示すように、半導体素子には炭素(C)、シリコン(Si)及び水素(H)が存在するが、Mn濃度は $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以下である。更に、図6(a)及び図6(b)の場合のような基板1と半導体層2との間にMnが高濃度で存在するという現象もみられない。つまり、SiCからなる基板ホルダー20を採用することで、半導体層2のp型化が容易である。

[0030] 或いは、インコネルの耐熱性、耐酸化性の要因であるNiからなる基板ホルダー20を採用することで、含有するMn数が抑制された半導体層2を実現可能である。図5(d)に示したように、インコネル中のNiはほとんど酸化されない。図9に、Niからなる基板ホルダー20を採用した薄膜形成装置によって図1に示した半導体素子を形成し、

四重極型質量分析を用いたSIMSによって半導体層2に含まれる元素の濃度、2次イオン強度を測定した結果の例を示す。図9中のMgの2次イオン強度は、基板1と半導体層2との境界を示すマーカーの役目を果たす。図9に示すように、Mn濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。更に、図6(a)及び図6(b)の場合のような基板1と半導体層2との間にMnが高濃度で存在するという現象もみられない。このため、半導体層2のp型化が容易である。

[0031] 本発明の実施の形態に係る半導体素子では、半導体層2に意図しない不純物として含まれるMn原子数が抑制され、四重極型質量分析を用いたSIMSによって測定されるMn濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。つまり、半導体層2には自由キャリアを捕獲する捕獲中心となるMnが少ないため、窒素等のアクセプタドーピングによって容易に半導体層2のp型化ができる。そして、Mnを含まないアンドープ、n型或いはp型化された半導体層2を用いて、照明、バックライト等の光源として使用される紫外LED、ZnOを使用した高速電子デバイス、表面弾性波デバイス等が実現可能である。

[0032] 以下に、Niからなる基板ホルダー20を採用した薄膜形成装置を用いた図1に示した半導体素子の製造方法を説明する。なお、以下に述べる半導体素子の製造方法は一例であり、この変形例を含めて、これ以外の種々の製造方法により実現可能であることは勿論である。ここで、基板ホルダー20のMn濃度は3000ppm以下である。

[0033] (イ)+c面を主面とする、例えばZnOからなる基板1を塩酸でエッチングし、純水洗浄した後、ドライ窒素で乾燥させる。

[0034] (ロ)基板1を基板ホルダー20にセットし、ロードロックから薄膜形成装置に入れる。

[0035] (ハ) $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 程度の真空中で、900°C、30分の条件で基板1を加熱する。

[0036] (ニ)基板温度を800°Cまで下げ、NOガス、 O_2 ガスをセル12に供給してプラズマを発生させ、予め所望の組成になるように調整したMg、Znと共にプラズマを供給して基板1上に $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ からなる半導体層2を成長させる。

[0037] (ホ)その後、半導体層2にp型不純物をドーピングする。例えば、p型不純物として窒素を採用したアクセプタドーピングを行う。

[0038] 上記の説明では、Niからなる基板ホルダー20を採用する例を示したが、Mn濃度が、結晶成長中に半導体素子にMnが混入しない程度、例えば5000ppm以下、好

ましくは3000ppm以下の金属或いはセラミックからなる基板ホルダー20であれば、本発明の実施の形態に係る半導体素子の製造に採用可能である。例えば、SiCからなる基板ホルダー20等が採用可能である。

[0039] 上記に説明した方法で製造したMgZnOの窒素ドーピング量が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の場合に、ZnO上にMgZnOとシリコン酸化膜(SiO_2)を積層したMOS構造のCV測定によって測定したアクセプタ濃度(N_A)とドナー濃度(N_D)との濃度差「 $N_A - N_D$ 」の値は、 $6 \times 10^{15} \text{ 原子/cm}^3 \sim 2 \times 10^{16} \text{ 原子/cm}^3$ 程度で安定している。一方、Mnを含むインコネルを基板ホルダー20に採用した薄膜形成装置によって製造したMgZnOを含む上記MOS構造では、CV測定によって測定される濃度差「 $N_A - N_D$ 」の値が $1 \times 10^{13} \text{ 原子/cm}^3 \sim 1 \times 10^{14} \text{ 原子/cm}^3$ 程度であり、明らかにキャリア欠乏が生じており、MgZnO中に捕獲中心があると考えられる。

[0040] 以上に説明したように、本発明の実施の形態に係る半導体素子の製造方法によれば、Mnを含まない或いはMn濃度の低い基板ホルダー20を採用した薄膜形成装置を使用することにより、意図しない不純物として含まれるMn濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下に抑制された半導体層2を有する半導体素子を製造できる。この半導体層2は、自由キャリアを捕獲する捕獲中心となるMnが少ないため、窒素等のアクセプタドーピングによるp型化が容易である。

[0041] 本発明では、ZnO系半導体のp型化を阻害する捕獲中心となるMnが基板ホルダー20から半導体素子に供給されることを明らかにし、Mnを含まない、若しくは含まれるMnが少ない基板ホルダー20を採用することで、容易にp型化ができる半導体素子を実現できることを示した。

[0042] 上記のように、本発明は実施の形態によって記載したが、この開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例及び運用技術が明らかとなろう。即ち、本発明はここでは記載していない様々な実施の形態等を含むことは勿論である。したがって、本発明の技術的範囲は上記の説明から妥当な特許請求の範囲に係る発明特定事項によってのみ定められるものである。

産業上の利用の可能性

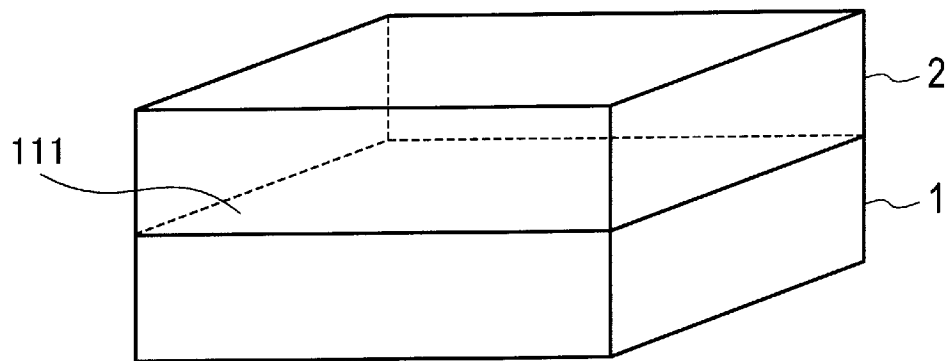
[0043] 本発明の半導体素子及び半導体素子の製造方法は、酸化亜鉛系半導体素子を製造する製造業を含む半導体産業や電子機器産業に利用可能である。

請求の範囲

- [1] $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) を主成分とする半導体層を備え、前記半導体層に含まれる不純物としてのマンガンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下である半導体素子。
- [2] 前記半導体層がp型不純物を含む請求項1に記載の半導体素子。
- [3] 前記p型不純物が窒素である請求項2に記載の半導体素子。
- [4] $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($0 \leq y < 1$) からなる基板を更に備え、前記半導体層が前記基板上に配置される請求項1に記載の半導体素子。
- [5] 前記マンガンの濃度が、四重極型質量分析を用いた2次イオン質量分析によって測定された値である請求項1に記載の半導体素子。
- [6] 前記半導体層の主面が極性面である請求項1に記載の半導体素子。
- [7] マンガン濃度が5000ppm以下の材料からなる基板ホルダーに基板を搭載するステップと、
前記基板ホルダーに搭載された前記基板上に、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) からなる半導体層を結晶成長させるステップと
を含む半導体素子の製造方法。
- [8] 前記基板ホルダーがニッケルからなる請求項7に記載の半導体素子の製造方法。
- [9] 前記基板ホルダーがシリコンカーバイドからなる請求項7に記載の半導体素子の製造方法。
- [10] 前記半導体層が、分子線エピタキシー法によって形成される請求項7に記載の半導体素子の製造方法。
- [11] 前記基板が $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($0 \leq y < 1$) からなる請求項7に記載の半導体素子の製造方法。
- [12] 前記半導体層にp型不純物をドーピングするステップを更に備える請求項7に記載の半導体素子の製造方法。
- [13] 前記p型不純物が窒素である請求項12に記載の半導体素子の製造方法。

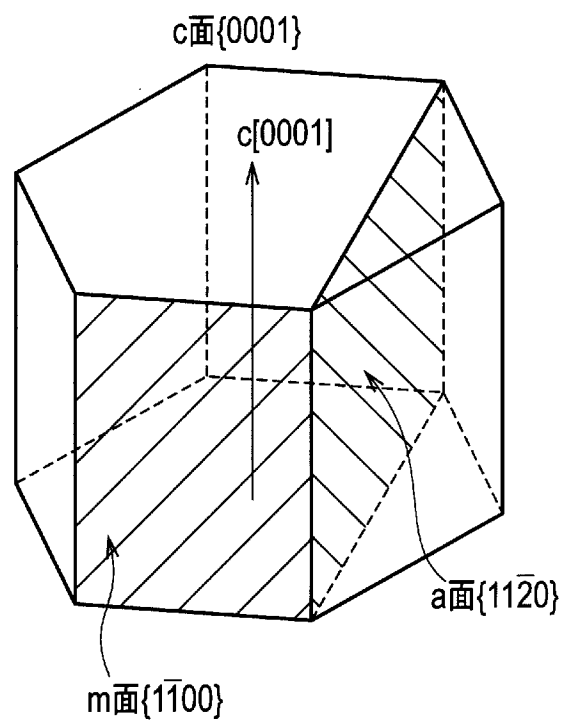
[図1]

FIG. 1

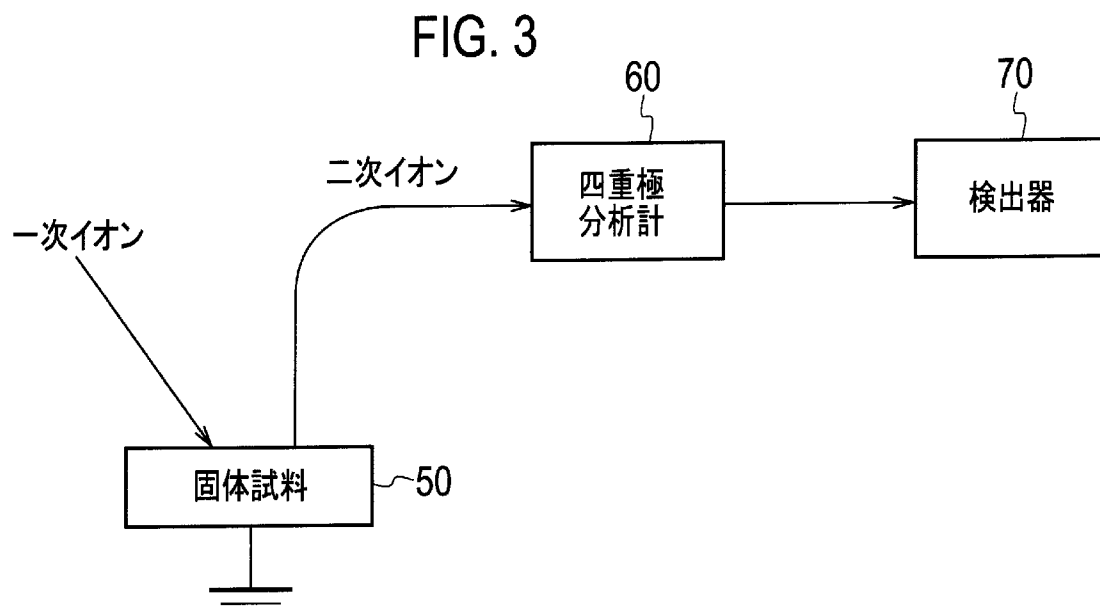


[図2]

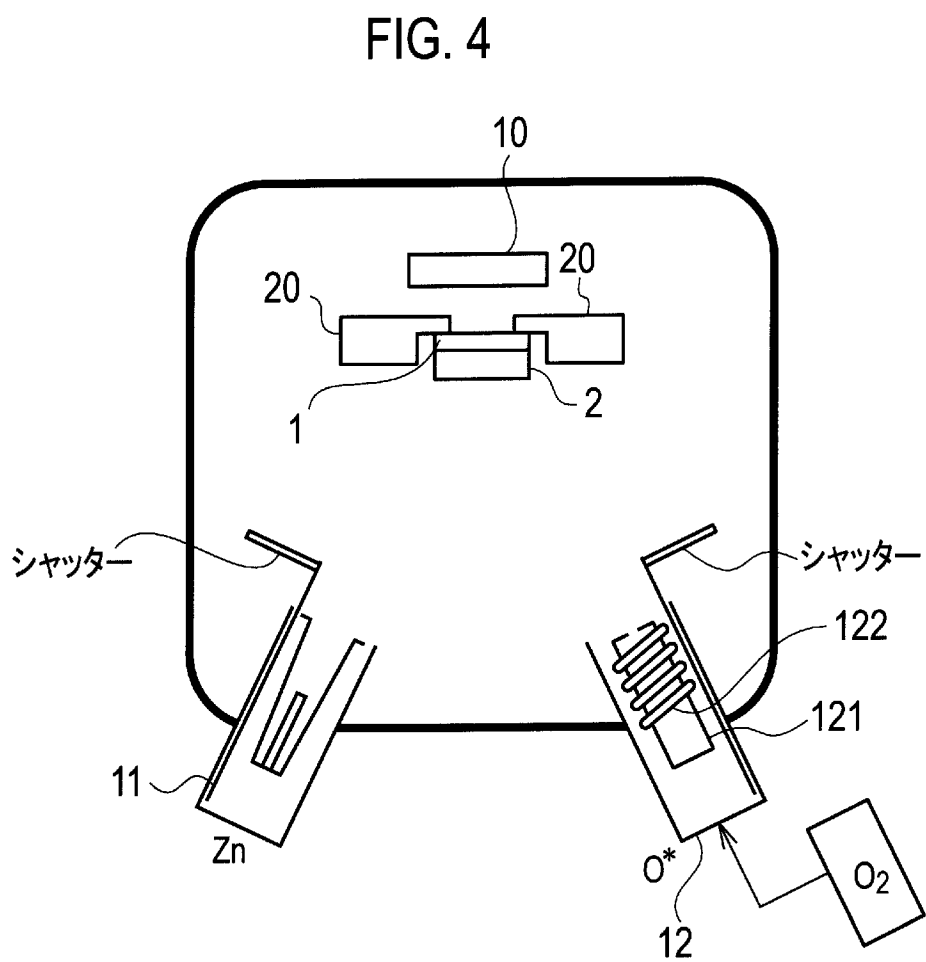
FIG. 2



[図3]

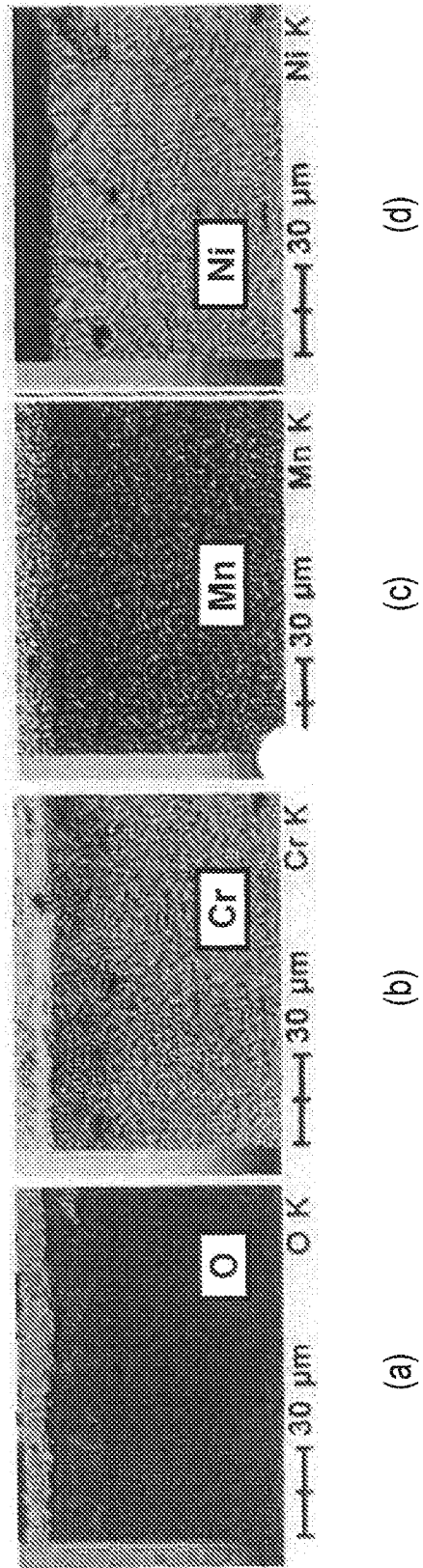


[図4]



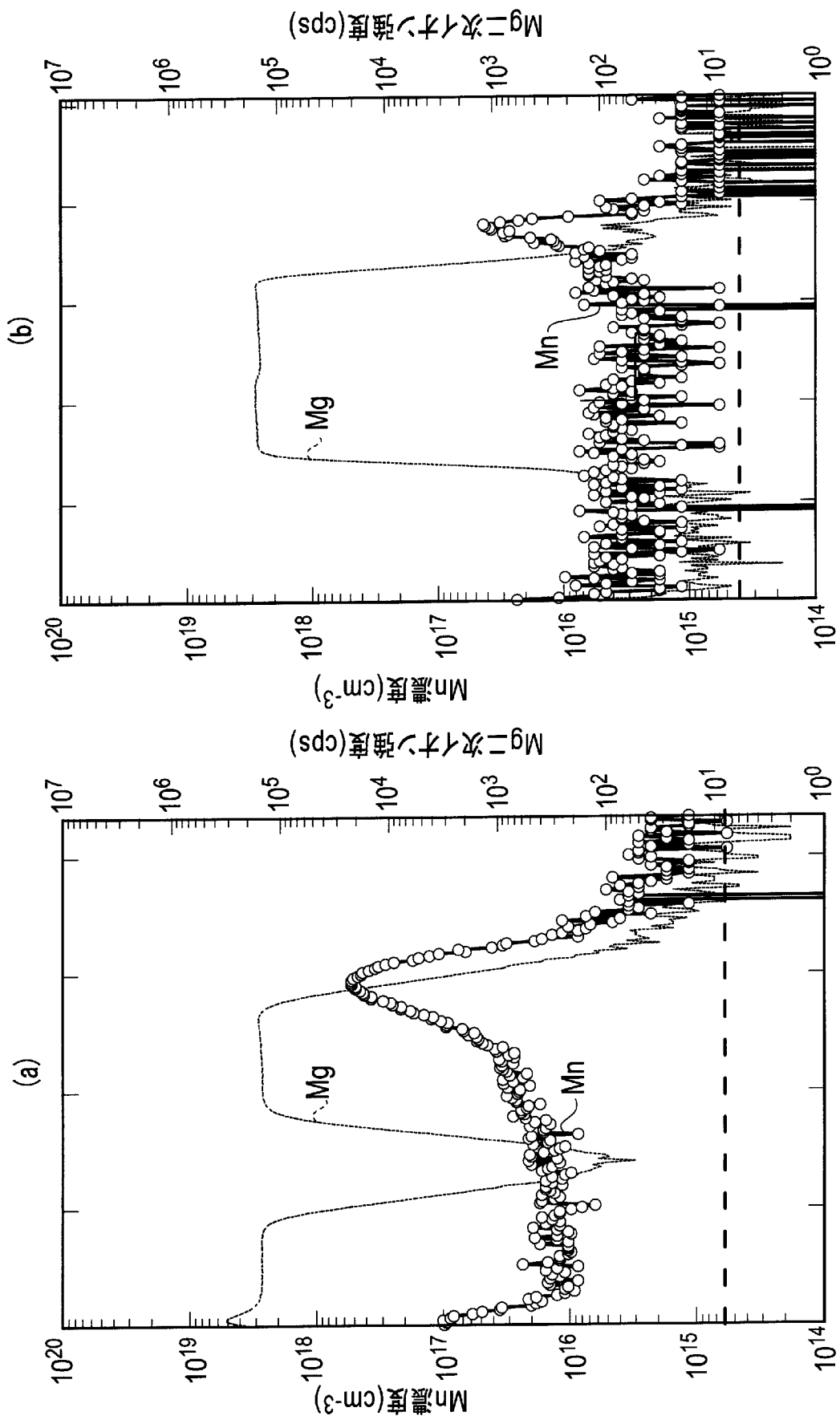
[図5]

FIG. 5



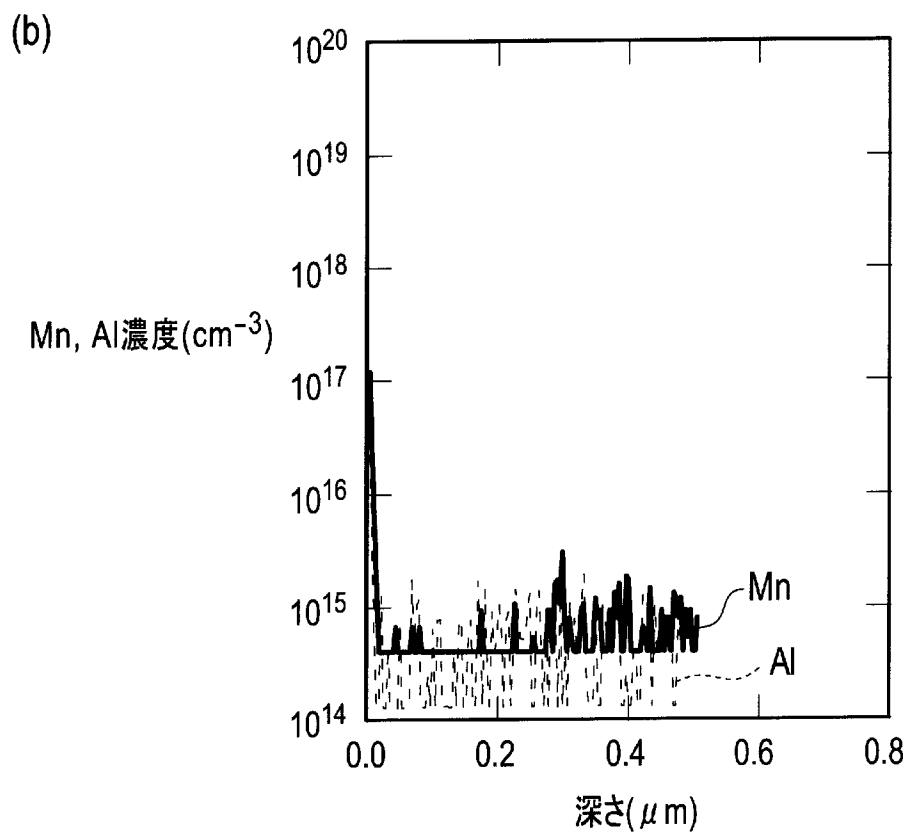
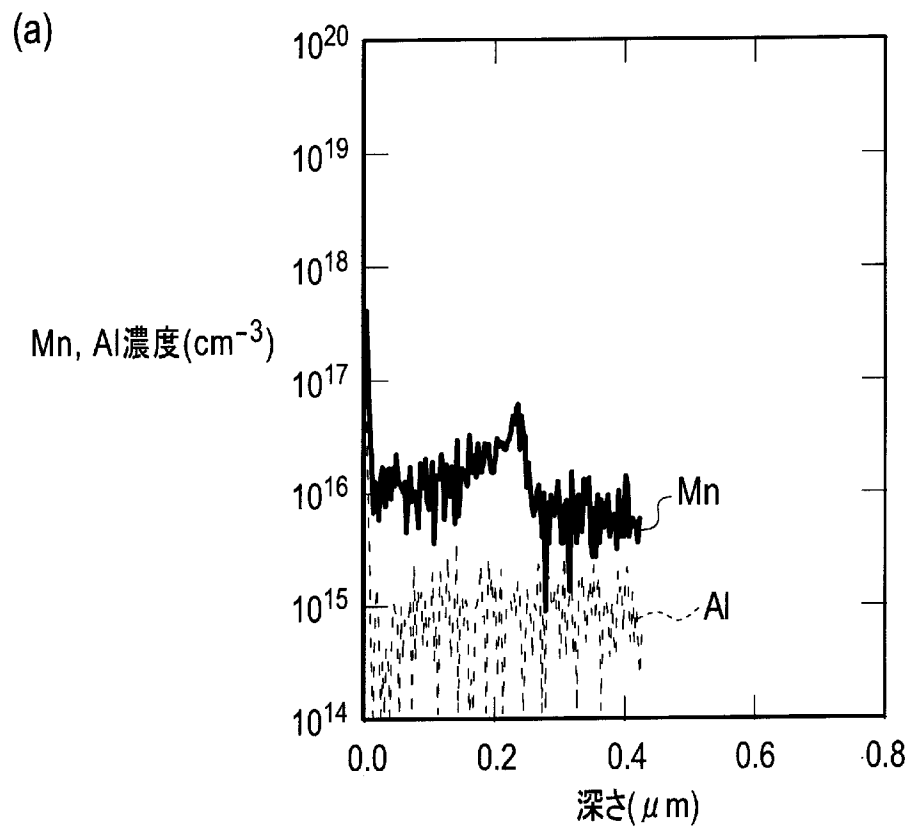
[図6]

FIG. 6



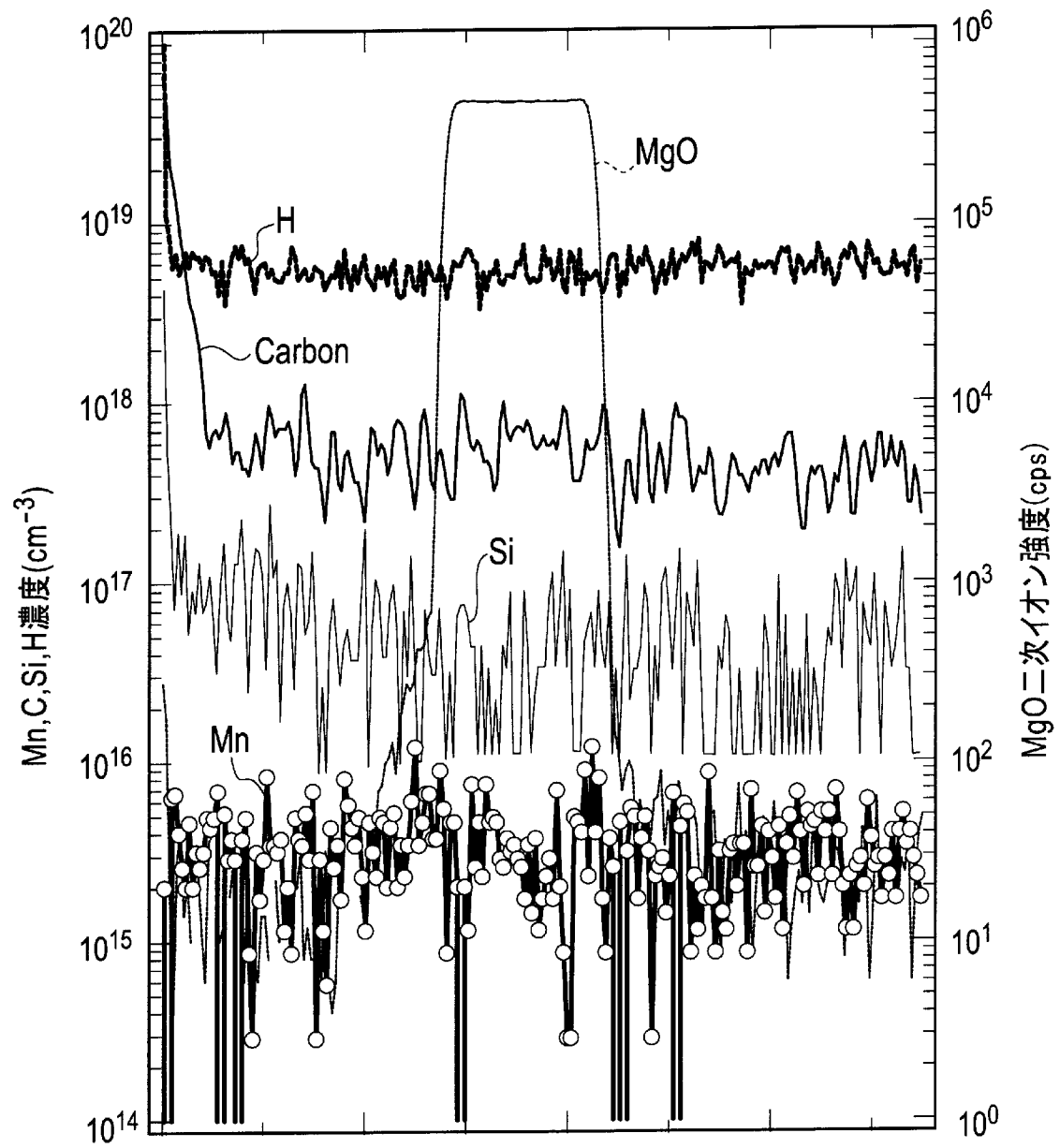
[図7]

FIG. 7



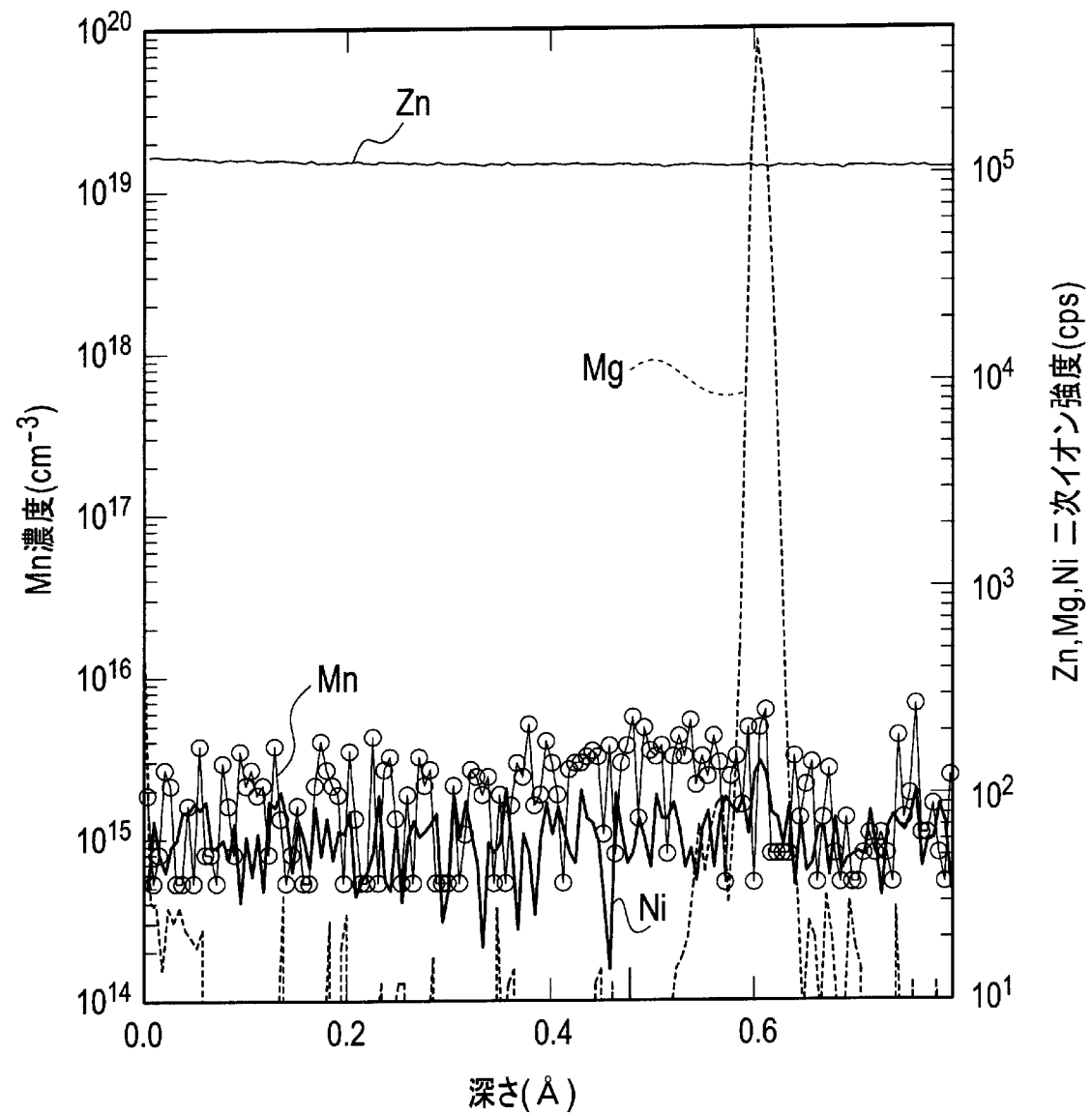
[図8]

FIG. 8



[図9]

FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/00(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01L21/363(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)

H01L33/00, H01S5/00-5/50, C01G1/00-23/08

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (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	JP 2004-193446 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claim 1; Par. No. [0015] (Family: none)	1 1-6
Y	JP 2004-304166 A (Rohm Co., Ltd.), 28 October, 2004 (28.10.04), Fig. 6 & US 2004/0227150 A1	1-6
Y	JP 2002-075866 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Rohm Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Par. No. [0020]; Figs. 3 to 5 & US 2002/0025621 A1	5

☒ 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
16 October, 2008 (16.10.08)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2008 (28.10.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064227

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	O. SCHMIDT et al., "Electrical characterization of ZnO including analysis of surface conductivity", Appl. Phys. A, 2007.03.22, Vol.88, pp.71-75	5
A	JP 04-303922 A (Hitachi, Ltd.), 27 October, 1992 (27.10.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064227

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:
See 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.:
1 - 6

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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)

A common matter among the inventions of claims 1-13 is a semiconductor element having a semiconductor layer composed of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$). However, needless to recite a relevant reference document, the common matter is well-known and cannot be regarded as a special technical feature.

Thus, it is considered that a special technical feature of the inventions of claims 1-6 is a fact that the content of manganese contained in the semiconductor layer mainly composed of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) is $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ or less and a special technical feature of the inventions of claims 7-13 is a process for producing a $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) layer by using a substrate holder comprising a material having a manganese content of 5000 ppm or less. Thus, these special technical features cannot be regarded as being the same as each other.

Further, it cannot be considered that the content of manganese contained in a semiconductor layer mainly composed of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) becomes surely $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ or less when a substrate holder comprising a material having a manganese content of 5000 ppm or less is used. Therefore, it cannot be considered that the process for producing a semiconductor element as recited in claims 7-13 essentially produces a semiconductor element as recited in claims 1-6, and it is not also considered that these special technical features correspond to each other.

Consequently, the present application includes the following two groups of inventions.

Claims 1-6: a semiconductor element having a manganese content in a semiconductor layer mainly composed of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ or less.

Claims 7-13: a process for producing a semiconductor element by using a material having a manganese content of 5000 ppm or less as

a material for a substrate holder to be used for growing a semiconductor layer composed of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$).

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L33/00(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01L21/363(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 (I P C))

Int.Cl. H01L33/00, H01S5/00-5/50, C01G1/00-23/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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)

JSTPlus(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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-193446 A (三洋電機株式会社) 2004. 07. 08, 請求項 1, 【0015】 (ファミリーなし)	1 1-6
Y	JP 2004-304166 A (ローム株式会社) 2004. 10. 28, 図 6 & US 2004/0227150 A1	1-6
Y	JP 2002-075866 A (独立行政法人産業技術総合研究所、ローム株式 会社) 2002. 03. 15, 【0020】、図 3-5 & US 2002/0025621 A1	5

☒ 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

1 6 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

小林 謙仁

2 K

3 4 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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 請求の範囲の番号
Y	O. SCHMIDT et al., "Electrical characterization of ZnO including analysis of surface conductivity", Appl. Phys. A, 2007.03.22, Vol.88, pp.71-75	5
A	JP 04-303922 A (株式会社日立製作所) 1992.10.27, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6

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（P C T 17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. ☐ 請求の範囲 _____ 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. ☐ 請求の範囲 _____ 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. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 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ろの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

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の範囲について作成した。
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の範囲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の範囲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の範囲について作成した。

請求の範囲 1-6

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。

請求の範囲 1-13 に係る発明に共通の事項は、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) からなる半導体層を備えた半導体素子であるが、上記共通の事項は文献を挙げるまでもなく周知技術であるから、特別な技術的特徴ではない。

そうすると、請求の範囲 1-6 に係る発明の特別な技術的特徴は、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) を主成分とする半導体層に含まれるマンガンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることであり、請求の範囲 7-13 に係る発明の特別な技術的特徴は、マンガン濃度が 5000ppm 以下の材料からなる基板ホルダーを用いた $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) 層の製造方法であると認められ、それぞれの特別な技術的特徴が同一であるとは認められない。

また、マンガン濃度が 5000ppm 以下の材料からなる基板ホルダーを用いれば、必ず $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) を主成分とする半導体層に含まれるマンガンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下となるとも認められないから、請求の範囲 7-13 に記載の半導体素子の製造方法は、請求の範囲 1-6 に記載の半導体素子を本質的に製造するものとは認められず、それぞれの特別な技術的特徴が対応しているものであるとも認められない。

したがって、本出願は以下の 2 発明を含む。

- ・ 請求の範囲 1-6: $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) を主成分とする半導体層に含まれるマンガンの濃度を $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする半導体素子。
- ・ 請求の範囲 7-13: $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 1$) からなる半導体層を成長させる際に用いる基板ホルダーの材料をマンガン濃度が 5000ppm 以下の材料とする半導体素子の製造方法。