

(43) 国際公開日
2009年8月6日 (06.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/096530 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/22 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/051593
- (22) 国際出願日: 2009年1月30日 (30.01.2009)
- (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2008-021503 2008年1月31日 (31.01.2008) 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2-1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2-1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2-1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 零平タワー Tokyo (JP).

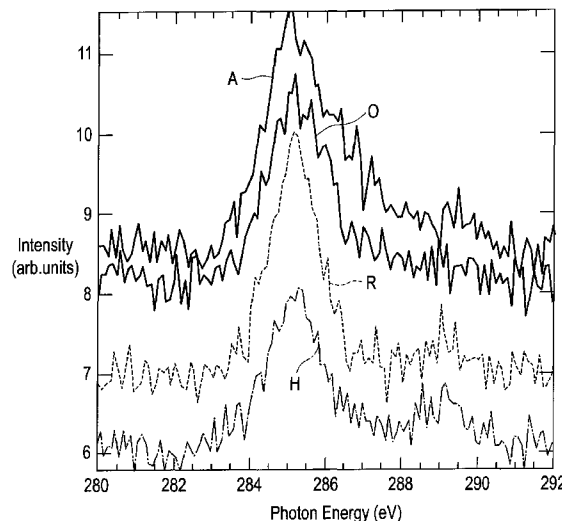
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

[続葉有]

(54) Title: ZnO SUBSTRATE, METHOD FOR PROCESSING ZnO SUBSTRATE, AND ZnO SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: ZnO系基板及びZnO系基板の処理方法並びにZnO系半導体素子

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are a ZnO substrate having a surface of good quality suitable for crystal growth, a method for processing a ZnO substrate, and a ZnO semiconductor device. The ZnO substrate is so formed as to have generally no carboxyl group or carbonate group in a major surface on the crystal growth side. In order to have generally no carboxyl group or carbonate group present, the ZnO substrate surface is brought into contact with oxygen radicals, oxygen plasmas or ozone before the crystal growth is started. Consequently, cleanness of the ZnO substrate surface is enhanced, thereby enabling formation of a ZnO thin film of good quality on the substrate.

(57) 要約: 結晶成長に適した品質の良い表面を有するZnO系基板及びZnO系基板の処理方法、ZnO系半導体素子を提供する。ZnO系基板の結晶成長側の主面表面のカルボキシル基又は炭酸基の存在を略Oにするように構成している。また、カルボキシル基又は炭酸基の存在を略Oにするために、結晶成長開始前にZnO

[続葉有]



WO 2009/096530 A1



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, MK, 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).

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

ZnO系基板及びZnO系基板の処理方法並びにZnO系半導体素子
技術分野

[0001] 本発明は、ZnO系薄膜等の結晶成長に適したZnO系基板及びZnO系基板の処理方法、これらを用いたZnO系半導体素子に関する。

背景技術

[0002] ZnO系半導体は、照明やバックライト等の光源として使用される紫外LED、高速電子デバイス、表面弾性波デバイス等への応用が期待されている。ZnO系半導体はその多機能性、発光ポテンシャルの大きさなどが注目されいながら、なかなか半導体デバイス材料として成長しなかった。その最大の難点は、アクセプタードーピングが困難で、P型ZnOを得ることができなかったことにある。

[0003] しかし、近年、非特許文献1や非特許文献2に見られるように、技術の進歩により、P型ZnO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。これらの成果は、ZnOの有用性を示した上で貴重である。しかし、 ScAlMgO_4 という特殊であり、かつ絶縁性の基板を使っていること、パルスレーザーデポジションという大面積化に不向きな手法をつかっていることが、産業展開にとっては不利である。

[0004] これらの問題を解決するのに一番良い方法は、ZnO基板を使うことである。ZnO系デバイスにとっては、ZnO基板がすでに市販されており、この点がGaNに比べて優位な点である。ZnO基板については3インチが既に可能になっている、X線回折ピークの半値幅など、この点だけを見ていると非常に有望に見える。

[0005] しかしながら、多くの化合物半導体のように、ドーパントだけでなく、組成の違う膜を積み重ねて新機能を発揮させるようなデバイスを作製する場合、尤も問題になるのは基板の表面である。化合物半導体ではその制御性のよさから、薄膜成長を気相成長法で行うことが多い。この場合、気相から供給される材料原子、分子は着地する基板の表面のみの情報を拾って結晶成長する。そのため、バルクとして高品質でも表面が十分に高品質でなければ全く意味を成さない。

[0006] この表面の品質については通常、平坦性について考察されることが、ほとんどであ

る。基板表面の平坦性が悪いと、積層される薄膜の平坦性も悪くなりキャリアが薄膜中を移動するときの抵抗になってしまう。また、積層構造の上層になるほど表面荒れが大きくなり、その表面荒れのためにエッチング深さの均一性が取れなかったり、表面荒れによる異方的な結晶面の成長が起こる、といった問題が発生しやすく、半導体デバイスとしての所望の機能を発揮させるのが困難になりやすい。

非特許文献1:A.Tsukazaki et al.,JJAP44(2005)L643

非特許文献2:A.Tsukazaki et al NatureMaterial4(2005)42

非特許文献3:Applied Surface Science 237(2004)p.336-342/Ulrike Diebold et al

非特許文献4:Applied Physics Letters 89(2006)p.182111-182113/S.A.Chevtchenko et al

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 一方、平坦性以外で、基板表面の品質を良くする処理として、清浄面を得るための基板洗浄処理が行われている。ところが、ZnO系基板は、ウエットエッチングによって清浄面を出す等といった通常の研磨だけではエピタキシャル成長に適した平坦で清浄な表面を得ることができない(例えば非特許文献3、4参照)。エピタキシャル成長に適した表面を得るためには、平坦化プロセスで良く知られているCMP (Chemical Mechanical Polishing) が用いられる。

[0008] CMPによる方法では、例えば、コロイダルシリカを分散したアルカリ性水性研磨スラリーを回転式片面研磨装置などの研磨パッドとZnO基板等の被加工物との間に供給しながら化学機械研磨が行われる。研磨剤として使われるコロイダルシリカ(直径が～5nm程度の小さな SiO_2 の粒)は、アルカリ性溶液の中でないと凝集してしまうため、上記のようにアルカリ性水性研磨スラリーを用いる。しかし、コロイダルシリカによって研磨されると、スラリー中のアルカリ性水溶液に曝したことによって、ZnO系基板表面にZnの水酸化物であるゲル状の $\text{Zn}(\text{OH})_x$ が形成される。また、ゲル状であるために、コロイダルシリカがゲル状 $\text{Zn}(\text{OH})_x$ に取り込まれ、研磨剤の成分であるシリカがZnO表面に残留してしまう。

[0009] シリカの濃度が高くなれば、それだけ、ZnO系薄膜中に拡散していくSiも増加する

ので、ドナーとして働くSiは、p型化する場合や、デバイス作製時に問題となる。一方、ZnO系基板表面の水酸化物の形成は、ZnO系基板上に形成した結晶膜に欠陥が発生し、欠陥密度増という形で悪影響を及ぼす。

[0010] そこで、我々は、ZnO系基板表面のシリカや水酸化物を除去することを既出願の特願2007-171132で提案した。しかしながら、ZnO系基板表面に付着する不純物は、上記シリカや水酸化物だけではなく、高精度な半導体デバイスを作製するときには、シリカや水酸化物以外の付着不純物も除去されていると望ましいことがわかった。

[0011] 本発明は、上述した課題を解決するために創案されたものであり、結晶成長に適した品質の良い表面を有するZnO系基板及びZnO系基板の処理方法並びにZnO系半導体素子を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0012] 上記目的を達成するために、本発明のZnO系基板は、結晶成長を行う側の主面表面におけるカルボキシル基又は炭酸基の存在が略0となっている構成である。

[0013] また、上記構成において、結晶成長を行う側の主面表面をX線光電子により分光した場合、炭素原子の1s内殻電子の288eV～290eVにおける励起ピークエネルギーの存在が略0となっている構成であっても良い。

[0014] また、上記構成において、結晶成長を行う側の主面表面をX線光電子により分光した場合、炭素原子の1s内殻電子の284eV～286eVにおける励起ピークエネルギー分布がピークエネルギーを中心として低エネルギー側よりも高エネルギー側に裾野が広がっていない構成であっても良い。

[0015] また、上記構成において、前記ZnO系基板は、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板 ($0 \leq x < 1$) である構成であっても良い。

[0016] また、上記構成において、前記結晶成長を行う側の主面はC面を有し、前記主面の法線を基板結晶軸のm軸c軸平面に投影した投影軸が、m軸方向に3度以内の範囲で傾斜している構成であっても良い。

[0017] また、上記構成において、前記主面の法線を基板結晶軸のa軸c軸平面に投影した投影軸がa軸方向に Φ_a 度、前記主面の法線を前記主面におけるm軸c軸平面に

投影した投影軸がm軸方向に Φ_m 度傾斜し、前記 Φ_a は
 $70 \leq \{90 - (180/\pi) \arctan(\tan(\pi \Phi_a/180)/\tan(\pi \Phi_m/180))\} \leq 110$
 を満たす構成であっても良い。

[0018] また、本発明のZnO系半導体素子は、上記構成のいずれかのZnO系基板上に、ZnO系薄膜を積層した構成である。

[0019] また、上記構成において、前記ZnO系薄膜は、アンドープZnO層上にp型MgZnO層が積層された積層体であっても良い。

[0020] また、上記構成において、前記ZnO系薄膜は、n型MgZnO層、MgZnOとZnOが交互に配置された活性層、p型MgZnO層が順に積層された積層体であっても良い。

[0021] また、本発明のZnO系基板の処理方法は、結晶成長を行う側の主面表面に、酸素ラジカル、酸素プラズマ、オゾンのいずれかを結晶成長開始前に接触させる構成である。

発明の効果

[0022] 本発明のZnO系基板は、結晶成長側の主面表面のカルボキシル基又は炭酸基の存在を略0にするように構成されているので、ZnO系基板表面の清浄化を高め、基板上に品質の良いZnO系薄膜を作製することができる。一方、カルボキシル基又は炭酸基の存在を略0にするために、結晶成長開始前にZnO系基板表面を酸素ラジカル、酸素プラズマ、オゾンのいずれかに接触させるようにしており、これにより、ZnO系基板表面が清浄化され、基板表面の品質が向上する。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]ZnO基板のC面に所定の処理を行った後に、XPS測定を行ったときの炭素原子における1s内殻電子のXPS信号強度分布を示す図である。

[図2]ZnO基板のC面に所定の処理を行った後に、XPS測定を行ったときの炭素原子における1s内殻電子のXPS信号強度分布を示す図である。

[図3]塩酸エッチング前後におけるZnOの酸素の内殻電子状態を示す図である。

[図4]塩酸エッチング前後におけるZnO表面における炭素の内殻電子状態を示す図である。

[図5]ZnO表面における炭素の内殻電子状態を示す図である。

[図6]RHEED測定で異常回折パターンが測定されたZnO基板表面と塩酸エッチング後の表面とを示す図である。

[図7]基板主面法線がm軸方向にオフ角を有する $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板上に成膜した表面を示す図である。

[図8]基板主面法線がm軸方向にオフ角を有する $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板上に成膜した表面を示す図である。

[図9]基板主面法線Zがm軸方向にのみオフ角を有する場合のZnO基板表面を示す図である。

[図10]基板主面法線と基板結晶軸であるc軸、m軸、a軸との関係を示す図である。

[図11]ZnO基板表面の法線の傾斜状態及びステップエッジとm軸との関係を示す図である。

[図12]基板主面法線のa軸方向のオフ角が異なる $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板表面状態を示す図である。

[図13]本発明のZnO系基板を用いて構成したZnO系半導体素子の一例を示す図である。

符号の説明

[0024] 1 ZnO基板

発明を実施するための最良の形態

[0025] まず、ZnO系基板とは、ZnOを主成分とする基板のことであり、ZnO又はZnOを含む化合物から構成される。具体例としては、ZnOの他、IIA族元素とZn、IIB族元素とZn、またはIIA族元素およびIIB族元素とZnのそれぞれの酸化物を含むものを意味し、バンドギャップを広げるためにMgが混ざった $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ などの混晶も含まれる。

[0026] 本実施例では、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板($0 \leq x < 1$)を用い、この基板の結晶成長側表面を結晶成長に適した表面とするための構成を考え出した。上記 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板($0 \leq x < 1$)のうち、 $x=0$ のZnO基板を用いて以下のように考察を行った。

[0027] 図6(b)は、RHEED(反射高速電子線回折)測定で異常な回折パターンが測定されたZnO基板表面を、AFM(原子間力顕微鏡)を用いて $1 \mu\text{m}$ 四方の視野で撮影し

た画像である。これは、基板表面に付着物が多く、凹凸が激しいことがわかる。一方、図6(a)は、図6(b)のZnO基板表面を塩酸溶液で15秒間エッチングを行った後に、AFM(原子間力顕微鏡)を用いて1 μ m四方の視野で撮影した画像である。このように、塩酸溶液によるエッチングでは、水酸化物やシリカ等の不純物を除去でき、RH EED測定でも正常な回折パターンを示すようになる。

[0028] しかし、塩酸溶液によるエッチングだけでは、基板表面を完全に清浄化することができないことを、我々は見出した。例えば、ウェハ等を大気中に曝して放置しておく、大気中のC(炭素)が付着して汚染される。ZnO基板の場合、CO₃基(炭酸基)又はCOOH基(カルボキシル基)が付着していると、基板表面に異常が発生することがあるのがわかった。炭酸基やカルボキシル基は、極性分子であり、C面ZnO基板自身が極性構造を持つため、水素結合的な化学吸着が行われやすいと思われる。これらの吸着分子があると、真空中加熱で異常が発生することがあり、そのときは、ZnO基板主面に結晶成長させたZnO系薄膜の平坦性が悪化する。したがって、ZnO基板主面表面の品質を高めるには、炭素に由来する炭酸基やカルボキシル基の存在を略0にすることが必要である。

[0029] 図5は、炭素に汚染されたZnO基板表面におけるC(炭素)の1s内殻電子軌道の束縛エネルギーを表わす。このデータは、ZnO基板表面の状態をXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線光電子分光法)で調べたものであり、C(炭素)原子の1s内殻電子の励起ピークエネルギー付近を測定している。なお、285eVに存在する主ピークのピーク強度で縦軸は正規化されている。横軸は束縛エネルギー(Binding Energy 単位: eV)を、縦軸はその束縛エネルギーでのXPS信号強度(任意単位)を表わす。また、破線のデータは、ZnO基板表面構成元素のうち、C(炭素)の占める割合が13.3%の場合を、実線のデータは、Cの占める割合が6.9%の場合を示す。C-C、C-HのときのC1s電子の束縛エネルギーピークは、約285eV付近に存在する。他方、炭素化合物である炭酸基やカルボキシル基のC=O、O=C-O結合しているときのC1s電子の束縛エネルギーピークが矢印Zに現われている。このエネルギーピークは、約289eV付近となっている。

[0030] 一方、図2は、ZnO基板の主面結晶面の異なる状態をXPS(X-ray Photoelectron

Spectroscopy: X線光電子分光法)で調べたものであり、C—C、C—H結合時のC1s電子のXPSピーク強度の比較である。各測定曲線X1～X4は、ZnO基板の+C面を切り出して鏡面研磨を行い、鏡面研磨後の表面の処理状態が異なる基板表面をXPSで測定した。横軸は束縛エネルギー(Binding Energy 単位:eV)を、縦軸はその束縛エネルギーでのXPS信号強度を表わす。

[0031] まず、X1は、ZnO基板の表面を反射高速電子回折(RHEED)測定した結果、表面画像が異常とされたZnO基板表面における炭素原子の1s内殻電子の結合エネルギーを示す。X1は、表面が炭素により汚染されており、CO₃基(炭酸基)又はCOOH基(カルボキシル基)が表面に生成付着しているZnO基板を示す。したがって、289eV付近に小さなピークが現われている。

[0032] X3は、鏡面研磨した直後、他の処理を行わずにそのままの状態、ZnO基板表面をXPSで測定した。X2は、X3で用いたZnO基板表面をHCl(塩酸)溶液で15秒エッチングのみを行った後に、XPSで測定した結果である。また、表面科学研究においては、清浄表面を得るために、Arイオンで表面をスパッタする方法が良く用いられるので、X4は、X3で用いたZnO基板表面をArイオンにより、XPS装置内の高真空下で30nm程度スパッタした後に、高真空に保った環境のままXPSで測定した結果である。XPS測定に用いた装置構成の仕様を例示しておく、測定装置はPHI社製 Q uanteraSXM、X線源は単色化Al(1486. 6eV)、検出領域は直径100 μ m、検出深さ約4nm～5nm(取出角45度)である。

[0033] スパッタを行った後の測定曲線であるX4は、エネルギーピークが全く現われておらず、ZnO基板表面には、カーボン系の付着物が残っていないことがわかる。スパッタによる基板表面の清浄化は、非常に大きな効果が得られる。しかし、Arイオン等によるスパッタは物理的な衝撃を表面に与える手法なので、ZnとOの化学結合が普通の結合状態ではなくなり、ZnとOの化学結合が切断されてしまうので、この方法は望ましくない。

[0034] 他方、X2の曲線に示されるように、上記塩酸エッチング等による酸性ウェットエッチングの酸性度が強くなる程、ZnO基板表面の清浄面を得るための洗浄に寄与すると考えられる。特に、シリカやパーティクル等の付着物を基板表面から取り去るために

は、エッチング溶液を所定の酸性度にしなければならないことを、我々は見出しており、既出願の特願2007-171132に詳しい。

- [0035] しかし、ZnO基板表面をHCl(塩酸)溶液で15秒エッチングした後に、XPSで測定した結果であるX2では、X1と同様、約289eV付近に小さなピークが現われている。したがって、塩酸溶液によるエッチングでは、シリカや水酸化物の不純物をZnO基板表面から除去することはできるが、炭酸基やカルボキシル基の不純物は除去できていないことがわかる。
- [0036] 一方、X3のエネルギーピーク分布曲線を見ると、約285eV付近に存在する高いピーク値を中心として、束縛エネルギーの低エネルギー側よりも高エネルギー側に裾野が広がっていることがわかる。言い換えれば、ピーク値(約285eV)を中心として、低エネルギー側のピーク幅よりも、高エネルギー側のピーク幅の方が大きくなっている。
- [0037] 曲線X3の内部に斜線を付けて表わした曲線XTは、約285eVのピーク値を中心としてほぼ左右対称となった曲線を表しており、これが、本来、炭素の束縛エネルギーピーク分布曲線であると考えられる。また、X2のように、塩酸溶液によるエッチングで、炭酸基やカルボキシル基に関する約289eV付近のピークが顕著に現われてきている。以上のことを考え合わせると、X3のように束縛エネルギーの低エネルギー側よりも高エネルギー側に、裾野が広がるのは、XTの曲線と約289eVの小さなピークを中心とした分布曲線とが足し合わされているためであると考えられる。
- [0038] したがって、ZnO基板表面を鏡面研磨した直後、他の処理を行わずにそのままの状態でも、すでに炭酸基又はカルボキシル基が、表面に生成付着しており、そのために、高エネルギー側に、裾野が広がっているものと考えられる。
- [0039] ここで、ZnO基板表面において、炭素に由来する炭酸基やカルボキシル基の存在を略0にすることは、ZnO基板の結晶成長を行う側の主面表面をX線光電子により分光した場合に、図1、2等から、C原子の1s内殻電子の288eV～290eVにおける励起ピークエネルギーの存在が略0となっていることと等価である。また、C原子の1s内殻電子の284eV～286eVにおける励起ピークエネルギー分布が、ピークエネルギーを中心として低エネルギー側よりも高エネルギー側に裾野が広がっていないことと

等価でもある。

[0040] ところで、塩酸エッチングにより、ZnO基板表面に付着した不純物のうち、何が除去されているのかを示すのが、図3及び図4である。図3、4ともに、一点鎖線の曲線は、鏡面研磨した直後、他の処理を行わずにそのままの状態、ZnO基板表面をXPSで測定した結果を示す。点線の曲線は、鏡面研磨した直後に温度測定用の金属蒸着のみを行ったZnO基板表面をXPSで測定した結果を示す。実線の曲線は、鏡面研磨した直後に塩酸エッチングのみを行ったZnO基板表面をXPSで測定した結果を示す。また、285eVのピーク強度で縦軸を正規化している。

[0041] 図3は、ZnO基板表面における酸素(O)の1s内殻電子の結合エネルギーを、図4は、ZnO基板表面における炭素(C)の1s内殻電子の結合エネルギーを示している。図3からわかるように、塩酸エッチングを行った後は、532eV～536eVにかけて、エネルギーの強さが減少し、ピーク幅が小さくなっており、OH基(水酸基)がほとんど除去されたことがわかる。しかし、図4の測定結果では、塩酸エッチングを行った後のXPS測定の実線グラフによると、289eV～290eVにかけてピークが現われており、炭酸基やカルボキシル基等の不純物は除去されていないことが示されている。

[0042] そこで、ZnO系基板表面から炭酸基やカルボキシル基等の不純物を除去するための手段を、図1に基づいて説明する。図1は、ZnO基板表面を数種類の各処理を行った毎に、表面をXPSでZnO基板表面における炭素の1s内殻電子のXPS信号強度を比較した結果を示す。

[0043] まず、Rの曲線は、ZnO基板の+C面表面を鏡面研磨した直後に、他の処理を行わずにそのままの状態、XPSによりZnO基板表面における炭素の1s内殻電子のXPS信号を測定した。Hは、+C面を研磨後に塩酸エッチング処理のみを行った後のZnO基板表面における炭素の1s内殻電子のXPS信号である。

[0044] 一方、Aは、アッシング処理、すなわち、酸素プラズマ又は酸素ラジカルにZnO基板表面(+C面)を曝した後に測定した炭素の1s内殻電子のXPS信号である。また、Oは、オゾンにZnO基板表面(+C面)を曝した後に測定した炭素の1s内殻電子のXPS信号である。

[0045] これらを見ればわかるように、曲線H等では、約285eV付近に存在する高いピーク

に対して、289eV～290eVにかけて存在するピークの割合は大きい。ところが、酸素プラズマ又は酸素ラジカルにZnO基板表面を接触させた場合(アッシング処理)やオゾンにZnO基板表面を接触させた場合では、289eV～290eVにかけて存在するピークの割合は非常に小さくなっていることがわかる。すなわち、炭酸基やカルボキシル基が相当除去されていると考えられる。

[0046] また、ZnO基板上に結晶成長を行う前に、酸素ラジカル、酸素プラズマ、オゾンのいずれかにZnO基板表面を曝すことは、酸化作用により、基板の結晶成長側表面のZnとOの化学結合を修復又は安定化させることになり、高品質の基板表面を得ることができるという効果もある。

[0047] 次に、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板($0 \leq x < 1$)の結晶成長側表面の品質の条件を結晶構造から考えることとし、シリカやパーティクル、さらには炭酸基やカルボキシル基等の付着物がなく、基板表面のダメージがなく、かつ、平坦性の良い薄膜を形成することができる高品質な基板表面を得ることを考える。

[0048] ZnO系化合物はGaNと同様、ウルツァイトと呼ばれる六方晶構造を有する。C面やa軸という表現は、いわゆるミラー指数により表すことができ、例えば、C面は(0001)面と表される。ZnO系材料層上にZnO系薄膜を成長させる場合には、通常C面(0001)面が行われるが、C面ジャスト基板を用いた場合、図9(a)のようにウエハ主面の法線方向Zがc軸方向と一致する。しかし、C面ジャストZnO基板上にZnO系薄膜を成長させても、膜の平坦性が良くなることが知られている。加えて、バルク結晶は、その結晶がもつ劈開面を使用しないかぎり、ウエハ主面の法線方向がc軸方向と一致することがなく、C面ジャスト基板にこだわると生産性も悪くなる。

[0049] そこで、ZnO基板1(ウエハ)の主面の法線方向をc軸方向と一致させずに、ウエハ主面のc軸から法線方向Zが傾き、オフ角を有するようにする。図9(b)に示されるように、基板主面の法線Zが、例えばc軸からm軸方向にのみ θ 度傾斜していると、基板1の表面部分(例えばT1領域)の拡大図である図9(c)に表されるように、平坦な面であるテラス面1aと、傾斜させることにより生じる段差部分に等間隔で規則性のあるステップ面1bとが生じる。

[0050] ここで、テラス面1aがC面(0001)となり、ステップ面1bはM面(10-10)に相当す

る。図のように、形成された各ステップ面1bは、m軸方向にテラス面1aの幅を保ちながら、規則的に並ぶことになる。図9(c)に示すように、テラス面1aと垂直なc軸は、Z軸から θ 度傾斜していることになる。また、ステップ面1bのステップエッジとなるステップライン1eは、m軸方向と垂直の関係を保ちながら、テラス面1aの幅を取りながら並行に並ぶようになる。

[0051] このように、ステップ面をM面相当面となるようにすれば、主面上に結晶成長させたZnO系半導体層においては平坦な膜とすることができる。主面上にはステップ面1bによって段差部分が発生するが、この段差部分に飛来した原子は、テラス面1aとステップ面1bの2面との結合になる。このため、テラス面1aに飛来した場合よりも原子は強く結合ができ、飛来原子を安定的にトラップすることができる。

[0052] 表面拡散過程で飛来原子がテラス内を拡散するが、結合力の強い段差部分や、この段差部分で形成されるキンク位置にトラップされて結晶に組み込まれることによって結晶成長が進む沿面成長が行われるので、安定的な成長が行われる。このように、基板主面の法線が少なくともm軸方向に傾斜した基板上に、ZnO系半導体層を積層させると、ZnO系半導体層はこのステップ面1bを中心に結晶成長が起こり、平坦な膜を形成することができる。

[0053] ところで、m軸方向にステップライン1eが規則的に並んでおり、m軸方向とステップライン1eが垂直の関係になっていることが、平坦な膜を作製する上で必要なことである。ステップライン1eの間隔やラインが乱れると、前述した沿面成長が行われなくなるので、平坦な膜が作製できなくなる。

[0054] 一方、図9(b)で傾斜角度(オフ角) θ を大きくしすぎると、ステップ面1bのステップ高さtが大きくなりすぎることがあり、平坦に結晶成長しなくなるので、m軸方向のオフ角を一定の角度に制限する必要がある。図7、8は、m軸方向への傾斜角度によって、成長膜の平坦性が変わることを示すものである。図7は、傾斜角度 θ を1.5度として、このオフ角を有する $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板の主面上にZnO系半導体を成長させたものである。一方、図8は、傾斜角度 θ を3.5度として、このオフ角を有する $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板の主面上にZnO系半導体を成長させたものである。図7、8ともに、結晶成長後に、AFMを用いて、 $1\mu\text{m}$ 四方の範囲でスキャンした画像である。図7の方は、ス

テップの幅が揃った状態で、綺麗な膜が生成されているが、図8の方は、凹凸が散在しており、平坦性が失われている。以上のことより、0度を越える範囲で、かつ3度以下 ($0 < \theta \leq 3$) とするのが望ましい。したがって、図11の傾斜角 Φ_m についても同様のことが言えるので、0度を越える範囲で、かつ3度以下 ($0 < \Phi_m \leq 3$) が最適である。

[0055] 以上のように、基板主面の法線方向Zをc軸からm軸方向にのみ傾斜させ、その傾斜角度を0度を越える範囲で、かつ3度以下とすることが、最も望ましい。しかし、より実際的には、m軸方向のみ傾斜させて切り出す場合に限定することは困難で、生産技術としては、a軸への傾きも許容し、その許容度を設定することが必要となる。例えば、図10に示されるように、基板主面の法線Zが、基板結晶軸のc軸から角度 Φ 傾斜し、かつ法線Zを基板結晶軸のc軸m軸a軸の直交座標系におけるc軸m軸平面に投影した投影軸がm軸の方へ角度 Φ_m 、c軸a軸平面に投影した投影軸がa軸の方へ角度 Φ_a 傾斜している場合を考える。

[0056] 図10のように、基板主面法線Zが傾斜している状態を、さらにわかりやすく、c軸m軸a軸の直交座標系と法線Zとの関係について表わしたものが、図11(a)である。図10とは基板主面法線Zの傾斜する方向が変わっているだけであり、 Φ 、 Φ_m 、 Φ_a の意味するところは図10と同じである。また、基板主面法線Zをc軸m軸a軸の直交座標系におけるc軸m軸平面に投影した投影軸A、c軸a軸平面に投影した投影軸Bが表わされている。

[0057] また、基板結晶軸であるc軸m軸a軸の直交座標系のa軸m軸平面に基板主面法線Zを投影した投影軸の方向をL方向として表す。このとき、図9に示す平坦な面であるテラス面1cと、傾斜させることにより生じる段差部分にステップ面1dが生じる。ここで、テラス面がC面(0001)となるが、図9の場合とは異なり、図11(a)より、法線Zはテラス面と垂直なc軸から角度 Φ 傾斜していることになる。

[0058] 基板主面の法線方向は、m軸方向だけでなく、a軸方向にも傾斜しているために、ステップ面が斜めに出て、ステップ面は、L方向に並ぶことになる。この状態は、図11(a)及び(b)に示されるようにm軸方向へのステップエッジ配列となって現われる。この場合、M面が熱的、化学的に安定面であるため、a軸方向の傾斜角度 Φ_a によっては、斜めステップが綺麗には保たれず、ステップ面1dに凹凸ができ、ステップエッジ

の配列に乱れが生じて、主面上に平坦な膜を形成できなくなる。上記M面が熱的、化学的に安定であるということは、発明者らが見出したものであり、既出願の特願2006-160273に詳しく説明している。

[0059] 図12に、成長面(主面)における法線Zが、m軸方向のオフ角に加えて、a軸方向のオフ角を有する場合に、ステップエッジやステップ幅がどのように変化するかを示す。図11(a)で説明したm軸方向のオフ角 Φ_m を0.4度に固定して、a軸方向のオフ角 Φ_a を大きくなるように変化させて比較した。これは、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板の切り出し面を変えることにより実現させた。

[0060] a軸方向のオフ角 Φ_a を大きくなるように変化させると、ステップエッジとm軸方向のなす角 θ_s も大きくなる方向に変化するので、図12には、 θ_s の角度を記載した。図12(a)は、 $\theta_s = 85$ 度の場合であるが、ステップエッジもステップ幅も乱れていない。図12(b)は、 $\theta_s = 78$ 度の場合であるが、やや乱れがあるものの、ステップエッジやステップ幅を確認することができる。図12(c)は、 $\theta_s = 65$ 度の場合であるが、乱れが酷くなっており、ステップエッジやステップ幅を確認することができない。図12(c)の表面状態の上にZnO系半導体層をエピタキシャル成長させれば、前述した沿面成長が行われなくなるので、平坦な膜が形成できない。図12(c)の場合は、a軸方向への傾き Φ_a に換算すると0.15度に相当する。以上のデータにより、 $70\text{度} \leq \theta_s \leq 90\text{度}$ の範囲が望ましいことがわかる。

[0061] このように、斜めステップが綺麗には保たれず、ステップ面に凹凸ができ、ステップエッジの配列に乱れが生じる角度としては、 $\theta_s = 70$ 度となり、例えば $\Phi_m = 0.5$ 度とすれば、これをa軸方向への傾き Φ_a に換算すると0.1度に相当する。

[0062] ところで、 θ_s については、主面法線Zの投影軸Bがa軸方向に Φ_a 度傾斜している場合だけでなく、図11(a)において-a軸方向に傾斜している場合も対称性により等価なので考慮する必要がある。この傾斜角度を $-\Phi_a$ とし、ステップ面による段差部分をm軸a軸平面に投影すると、図11(c)のように表される。ここで、m軸とステップエッジとのなす角 θ_i の条件についても、上記 $70\text{度} \leq \theta_i \leq 90\text{度}$ が成立する。 $\theta_s = 180\text{度} - \theta_i$ の関係が成立するので、 θ_s の最大値としては、 $180\text{度} - 70\text{度} = 110\text{度}$ となり、最終的に $70\text{度} \leq \theta_s \leq 110\text{度}$ の範囲が、平坦な膜を成長させることができる条件とな

る。

[0063] 次に、角度の単位をラジアン(rad)として、図11に基づき、 θ_s を Φ_m 、 Φ_a を用いて表すと以下ようになる。図11より、角度 α は

$$\alpha = \arctan(\tan \Phi_a / \tan \Phi_m) \text{ と表され、}$$

$$\theta_s = (\pi / 2) - \alpha = (\pi / 2) - \arctan(\tan \Phi_a / \tan \Phi_m) \text{ となる。}$$

ここで、 θ_s をラジアンから度(deg)に変換すると

$$\theta_s = 90 - (180 / \pi) \arctan(\tan \Phi_a / \tan \Phi_m) \text{ となるので、}$$

$70 \leq \{90 - (180 / \pi) \arctan(\tan \Phi_a / \tan \Phi_m)\} \leq 110$ と表せる。ここで、良く知られているように、tanは、正接(tangent)を表し、arctanは逆正接(arctangent)を表す。なお、 $\theta_s = 90$ 度の場合が、a軸方向への傾きがなく、m軸方向にのみ傾いている場合である。また、 Φ_m 、 Φ_a の角度の単位をラジアンでなく、 Φ_m 度、 Φ_a 度とした場合には、上記不等式は、次のように表わされる。

$$70 \leq \{90 - (180 / \pi) \arctan(\tan(\pi \Phi_a / 180) / \tan(\pi \Phi_m / 180))\} \leq 110$$

[0064] 以上のようにして、ZnO系基板の化学的安定性に優れた+C面を用いるとともに、この+C面におけるc軸と基板主面法線とのオフ角が上記の関係を有するように、基板主面を形成するようにすれば、平坦な薄膜を積層することができる。また、この仕様による基板主面は化学的熱的安定性が高いので、研磨した後に、アッシング処理やオゾン処理を行い易い。また、この処理で、基板主面に付着した炭酸基やカルボキシル基を取り除くとともに、表面のダメージを修復することができ、極めて品質の高い結晶成長主面を有するZnO系基板を形成することができる。

[0065] 最後に本発明のZnO系基板上にZnO系薄膜を積層したZnO系半導体素子の一例を図13に示す。図13は、p型不純物を含む $\text{Mg}_Y\text{Zn}_{1-Y}\text{O}$ 膜($0 \leq Y < 1$)を用いた紫外LEDの例を示している。結晶成長面をZnO基板12の+C面を有する主面とし、この主面の法線方向がc軸からm軸方向に少し傾斜するように形成し、主面の清浄面を出すために、CMP研磨処理を行った。その後アッシング処理又はオゾン処理を行った。このZnO基板12上に、アンドープZnO層13、窒素ドープのp型MgZnO層14を順に結晶成長させた後、p電極15とn電極11とを形成した。p電極15は図示されているように、Au(金)152とNi(ニッケル)151との多層金属膜で構成し、n電極11

はIn(インジウム)で構成した。窒素ドープMgZnO層14の成長温度を800°C程度とした。

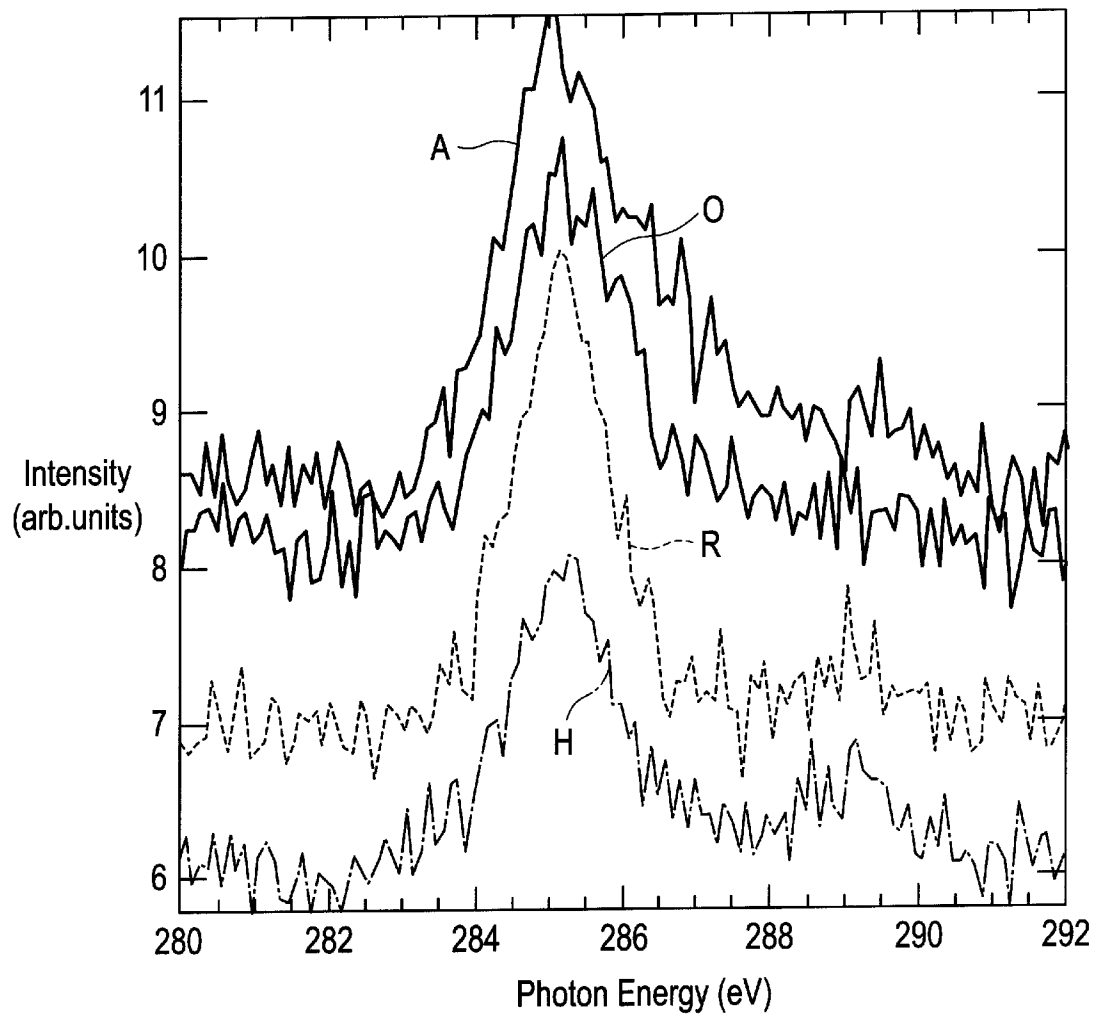
[0066] また、別のZnO系半導体素子の例として、図13の構造において、13をアンドープZnO層の代わりに、例えば、7nm～10nmの膜厚の $\text{Mg}_{0.1}\text{ZnO}$ 層と2nm～4nmの膜厚のZnO層とを交互に数周期積層したMQW活性層とし、12と13の間に $0.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度Ga(ガリウム)がドープされた膜厚5nm程度のMgZnO層を形成する構成としても良い。

請求の範囲

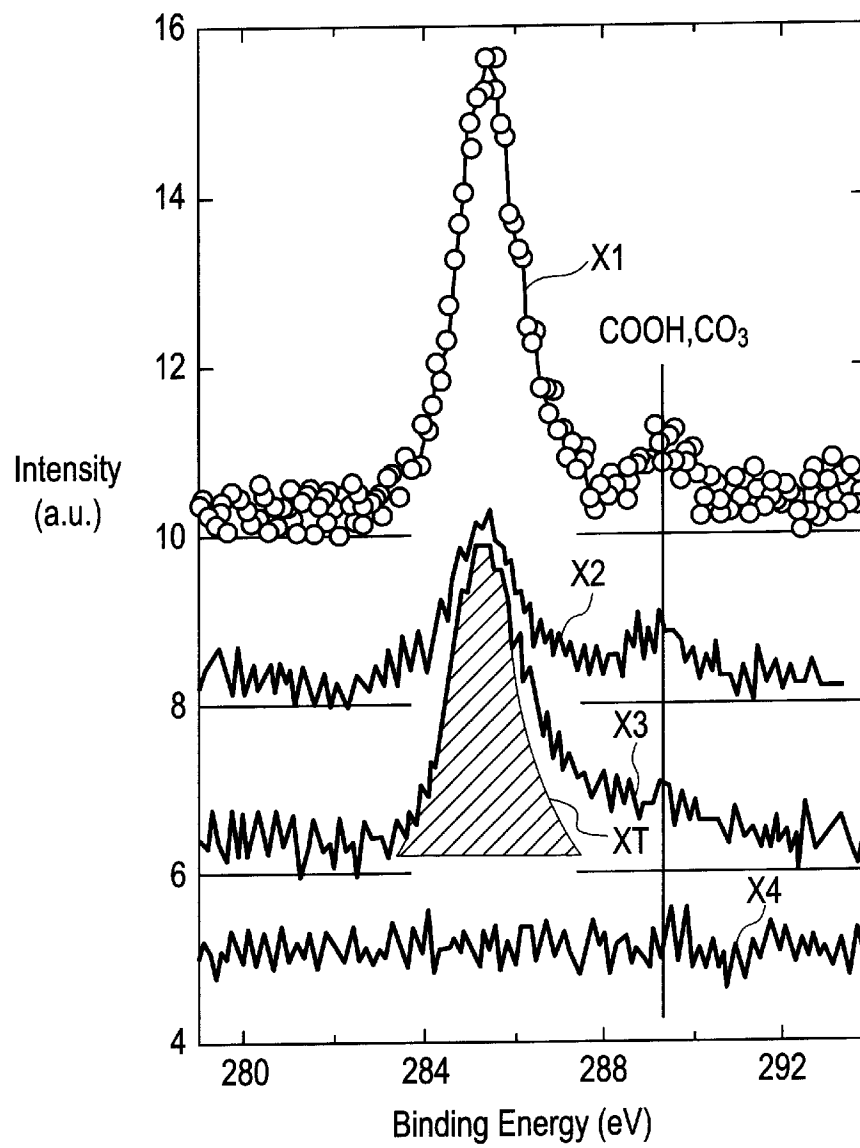
- [1] 結晶成長を行う側の主面表面におけるカルボキシル基又は炭酸基の存在が略0となっているZnO系基板。
- [2] 結晶成長を行う側の主面表面をX線光電子により分光した場合、炭素原子の1s内殻電子の288eV～290eVにおける励起ピークエネルギーの存在が略0となっているZnO系基板。
- [3] 結晶成長を行う側の主面表面をX線光電子により分光した場合、炭素原子の1s内殻電子の284eV～286eVにおける励起ピークエネルギー分布がピークエネルギーを中心として低エネルギー側よりも高エネルギー側に裾野が広がっていないZnO系基板。
- [4] 前記ZnO系基板は、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板 ($0 \leq x < 1$) である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のZnO系基板。
- [5] 前記結晶成長を行う側の主面はC面を有し、前記主面の法線を基板結晶軸のm軸c軸平面に投影した投影軸が、m軸方向に3度以内の範囲で傾斜している請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のZnO系基板。
- [6] 前記主面の法線を基板結晶軸のa軸c軸平面に投影した投影軸がa軸方向に Φ_a 度、前記主面の法線を前記主面におけるm軸c軸平面に投影した投影軸がm軸方向に Φ_m 度傾斜し、前記 Φ_a は $70 \leq \{90 - (180/\pi) \arctan(\tan(\pi \Phi_a/180)/\tan(\pi \Phi_m/180))\} \leq 110$ を満たす請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のZnO系基板。
- [7] 請求項1～請求項6のいずれかのZnO系基板上に、ZnO系薄膜を積層したZnO系半導体素子。
- [8] 前記ZnO系薄膜は、アンドープZnO層上にp型MgZnO層が積層された積層体である請求項7記載のZnO系半導体素子。
- [9] 前記ZnO系薄膜は、n型MgZnO層、MgZnOとZnOが交互に配置された活性層、p型MgZnO層が順に積層された積層体である請求項7記載のZnO系半導体素子。
- [10] 結晶成長を行う側の主面表面に、酸素ラジカル、酸素プラズマ、オゾンのいずれか

を結晶成長開始前に接触させるZnO系基板の処理方法。

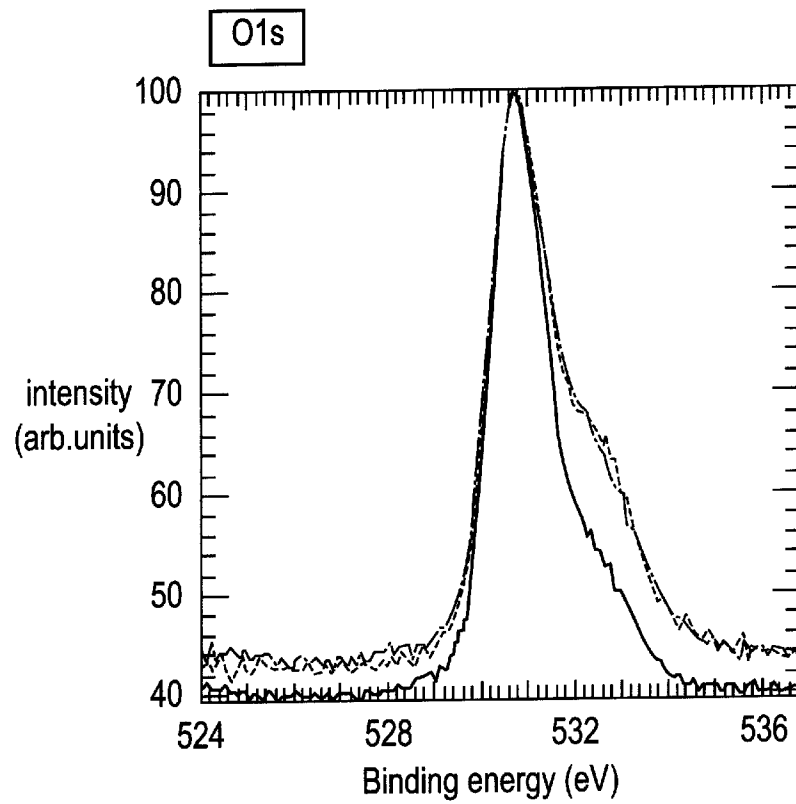
[図1]



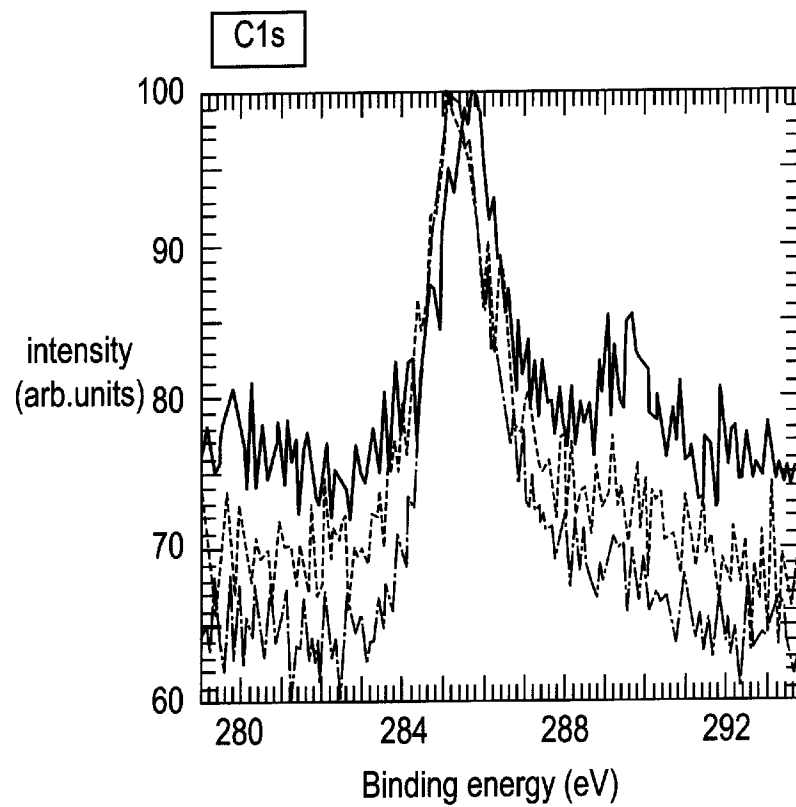
[図2]



[図3]



[図4]



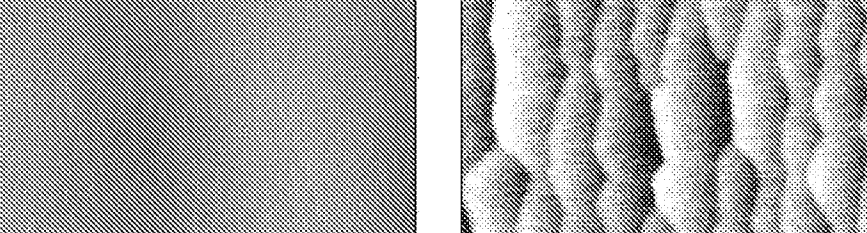
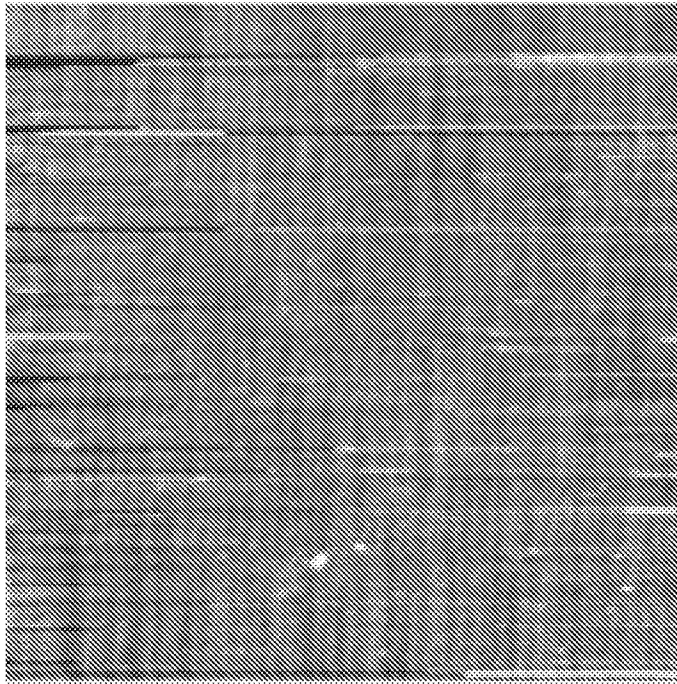
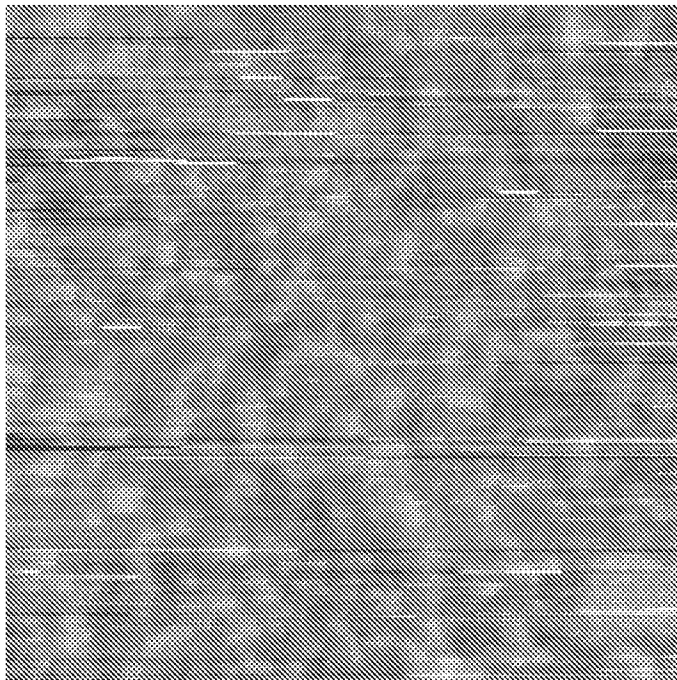


Figure 1 consists of two grayscale images. Image (a) shows a smooth, flat surface with a fine, uniform texture. Image (b) shows a surface with a regular, wavy, or corrugated pattern, where the peaks and valleys are clearly defined.

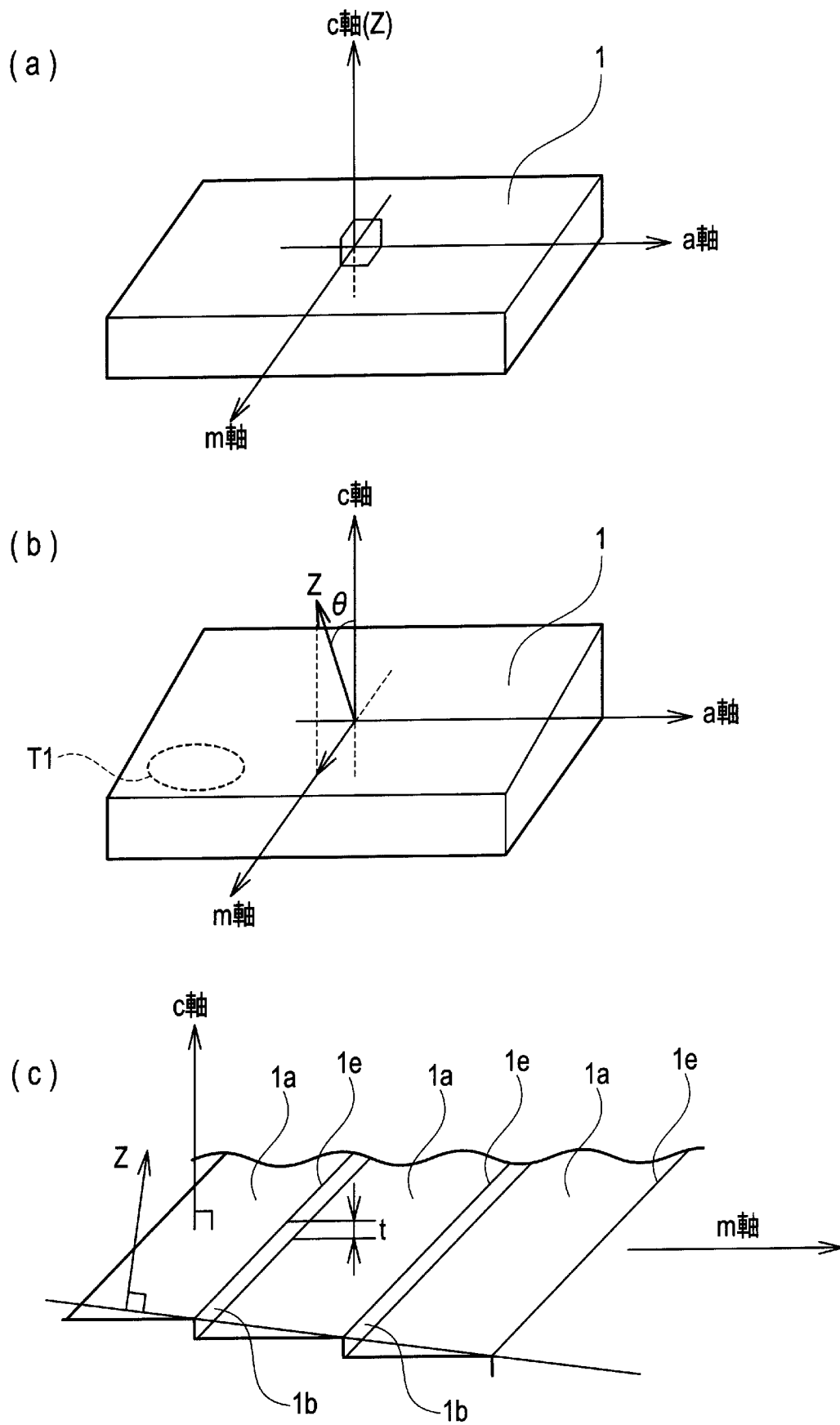
[図7]



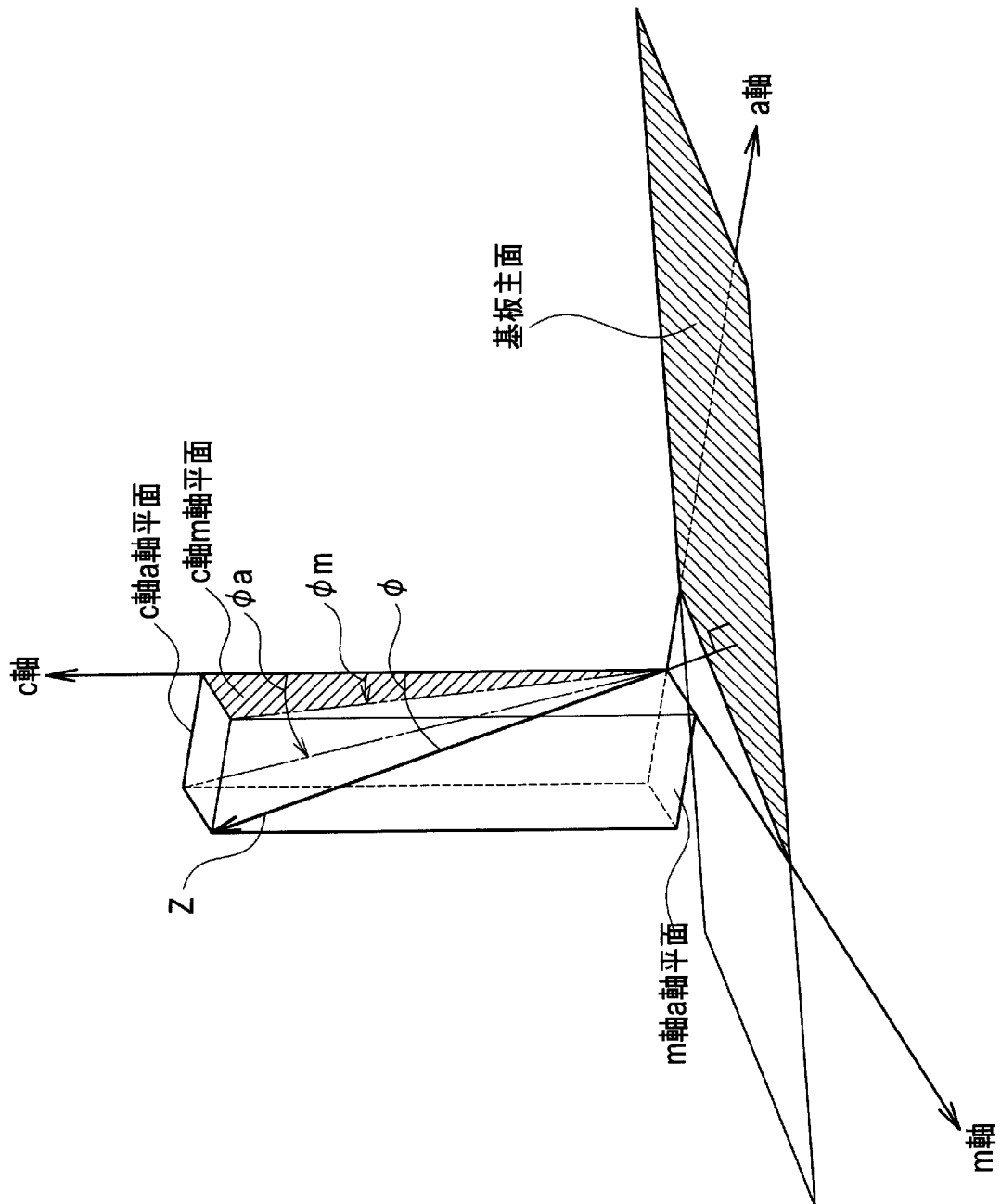
[図8]



[図9]

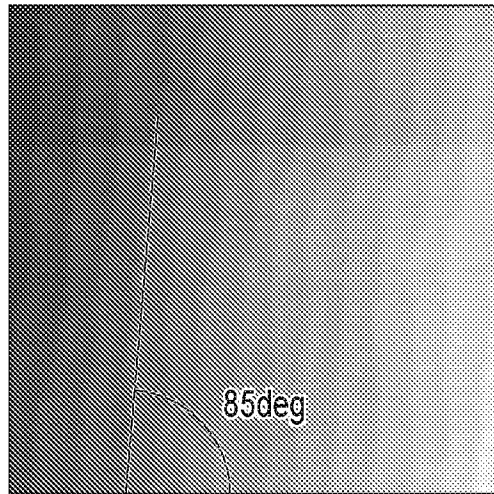


[図10]

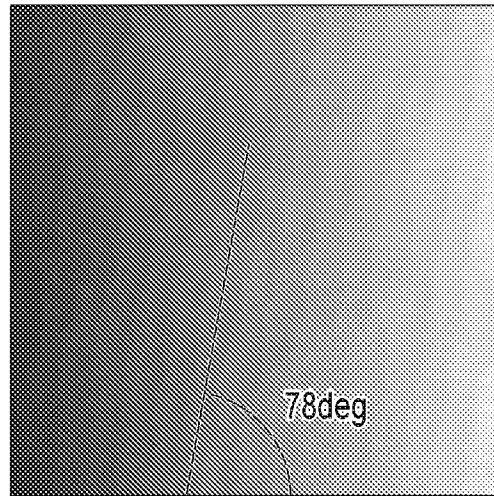


[図12]

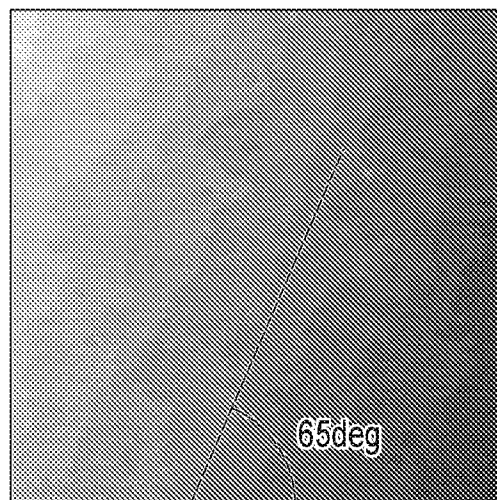
(a)



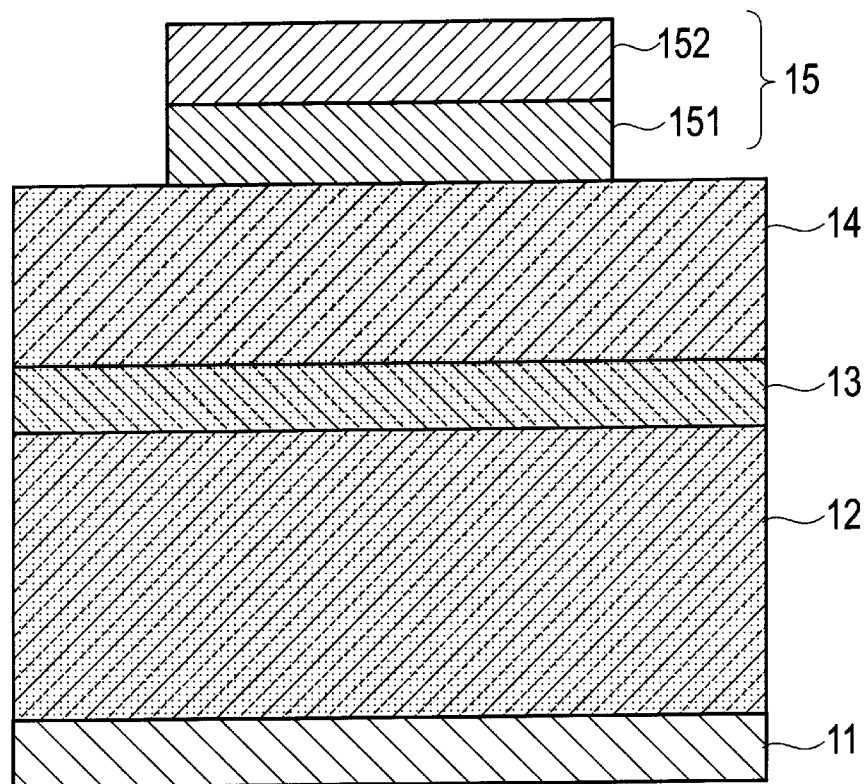
(b)



(c)



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/22(2006.01) i, H01L21/3065(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)

C30B29/22, H01L21/3065

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	H. MAKI et al., Nitrogen ion behavior on polar surfaces of ZnO single crystals, Janese Journal of Applied Physics, 2003.01, Vol.42, pp.75-77	1-3 4-10
X A	K. HAGA et al., Homo-epitaxyal growth on ZnO substrate by MO-CVD using (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ , Surface Review and Letters, 2007.08, Vol.14, No.4, p.783-787	1-3 4-10
Y	JP 2007-329353 A (Rohm Co., Ltd.), 20 December, 2007 (20.12.07), Claims; Par. Nos. [0045] to [0051] & WO 2008/004405 A1 & EP 2037508 A1	1-10

☒ 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
08 April, 2009 (08.04.09)Date of mailing of the international search report
21 April, 2009 (21.04.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051593

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-073560 A (Kochi Industrial Promotion Center), 22 March, 2007 (22.03.07), Par. Nos. [0012], [0054] (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051593

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:

The technical feature common to the inventions of claims 1-10 is a ZnO substrate having generally no carboxyl group or carbonate group in a major surface.

The common technical feature, however, is not novel since it is disclosed in H. MAKI et al., Nitrogen ion behavior on polar surfaces of ZnO single crystals, Japanese Journal of Applied Physics, 2003. 01, Vol. 42, pp.75-77.

Consequently, the common technical feature is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since it makes no contribution over the prior art.

There is therefore no technical feature common to all the inventions of claims 1-10. (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

- ☐ 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051593

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

Since there is no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be seen among those different inventions.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B29/22(2006.01)i, H01L21/3065(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. C30B29/22, H01L21/3065

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

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 A	H. MAKI et al., Nitrogen ion behavior on polar surfaces of ZnO single crystals, Janese Journal of Applied Physics, 2003.01, Vol.42, pp.75-77	1-3 4-10
X A	K. HAGA et al., Homo-epitaxyal growth on ZnO substrate by MO-CVD using (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ , Surface Review and Letters, 2007.08, Vol.14, No.4, p.783-787	1-3 4-10
Y	JP 2007-329353 A (ローム株式会社) 2007.12.20, 【特許請求の範囲】、【0045】-【0051】 & WO 2008/004405 A1 & EP 2037508 A1	1-10

☒ 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

0 8 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 4 . 2 0 0 9

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)

鮎沢 輝万

4 G

3 5 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
Y	JP 2007-073560 A (財団法人高知県産業振興センター) 2007.03.22, 【0012】、【0054】 (ファミリーなし)	1-10

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ろの国際調査機関は認めた。

請求項1-10に記載された発明の共通事項は、主面表面におけるカルボキシル基又は炭酸基の存在が略0となっているZnO系基板である。

しかしながら、上記共通事項は、H. MAKI et al., Nitrogen ion behavior on polar surfaces of ZnO single crystals, Japanese Journal of Applied Physics, 2003.01, Vol.42, pp.75-77に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、上記共通事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別の技術的特徴ではない。

それ故、請求項1-10に係る発明全てに共通の事項はなく、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

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ため、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ため、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。