(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157000 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/16 (2006.01) *C30B 23/08* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) *H01L 21/203* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057877

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)

(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 2013-062315 2013 年 3 月 25 日(25.03.2013) JP

(71) 出願人: 国立大学法人名古屋工業大学(**NAGOYA INSTITUTE OF TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒4660061 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市２９番 Aichi (JP). 日本碍子株式会社(**NGK INSULATORS, LTD.**) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 種村 眞幸(**TANEMURA Masaki**); 〒4660061 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市２９番 国立大学法人名古屋工業大学内 Aichi (JP). 川崎 真司(**KAWASAKI Shinji**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 勝田 祐司(**KATSUDA Yuji**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 佐藤 洋介(**SATO Yosuke**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(**TAKAMURA Masaharu** et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬１丁目４番１号 ユニティフォーラムＩＩ ３階 マクスウェル国際特許事務所 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

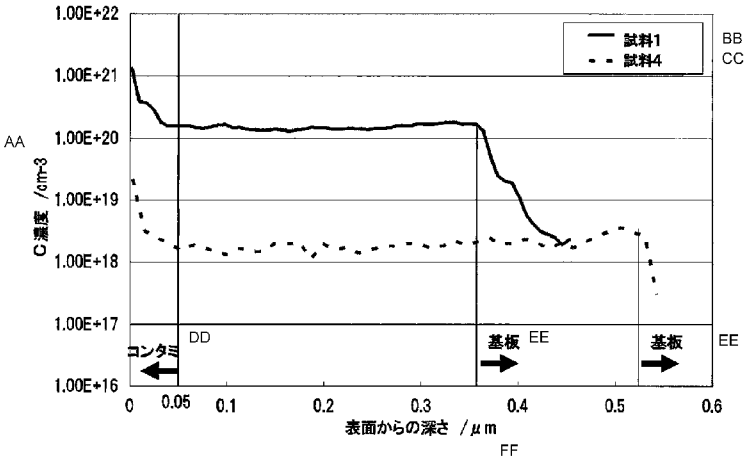
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) **Title**: CARBON-DOPED ZINC OXIDE FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 炭素ドープ酸化亜鉛膜及びその製造方法

[図1]



AA Concentration of C /cm^{-3}
BB Sample 1
CC Sample 4
DD Contamination
EE Substrate
FF Depth from surface /μm

(57) **Abstract**: Disclosed is a carbon-doped zinc oxide film which is produced by at least one film formation process selected from a sputtering process and a PLD process and is composed of zinc oxide polycrystals doped with carbon at a concentration of 1.0 × 10^{19} atoms/cm^3 or more. The carbon-doped zinc oxide film can be produced by a method comprising the steps of: providing a composite target comprising zinc, oxygen and carbon as constituent elements; and forming a film by a sputtering process and/or a PLD process using the composite target to thereby form the carbon-doped zinc oxide film. According to the present invention, a zinc oxide film doped with carbon at a high concentration can be produced and provided in a relatively simple and inexpensive manner with high reliability.

(57) 要約: スパッタリング法及びＰＬＤ法から選択される少なくともいずれか１種の成膜法により製造される、炭素が１．０×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上の濃度でドープされた酸化亜鉛多結晶からなる膜である、炭素ドープ酸化亜鉛膜が開示される。この炭素ドープ酸化亜鉛膜は、亜鉛、酸素、及び炭素を構成元素とする複合ターゲットを用意する工程と、この複合ターゲットを用いてスパッタリング法及びＰＬＤ法の少なくともいずれか１種による成膜を行い、それにより前記炭素ドープ酸化亜鉛膜を形成する工程とを含んでなる方法により製造することができる。本発明によれば、炭素が高濃度でドープされた酸化亜鉛膜を、比較的簡便かつ安価な手法で確実に製造及び提供することができる。

WO 2014/157000 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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 ： 炭素ドープ酸化亜鉛膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素ドープ酸化亜鉛膜及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 短波長発光を行う光学素子が要望されていたが、ＧａＮ系材料、ＡｌＧａＮＩｎ系材料等を用いることにより、このような発光素子が実現している。これに継ぐ新しい薄膜材料としてＺｎＯが注目されている。ＺｎＯは約３．４ｅＶのバンドギャップエネルギーを有する直接遷移型半導体であり、また約６０ｍｅＶと高い励起子結合エネルギーを有するため、低消費電力で環境性に優れた高効率な発光デバイスを実現できる可能性がある。また、ＧａＮ系やＡｌＧａＮＩｎ系と比較すると、希少な金属であるＧａやＩｎを含まないことから、安価で環境や人体に無害であるなどの特徴を持っている。

[0003] 発光素子は基板上にｐ型半導体とｎ型半導体とからなるｐｎ接合を形成したものであるから、発光素子を作製するためにはｐ型半導体とｎ型半導体を基板上に形成させる必要がある。しかし、ＺｎＯは酸素欠損を非常に生じやすいため、その結果としてｎ型半導体となりやすい。ｐ型半導体のＺｎＯを形成させる方法としては種々の報告がなされているが、特性が安定的に発現され、工業的に利用できる程度になった技術は未だ存在しないのが現状である。ドーパントに関しても幾つかの提案がなされており、その１つとして、炭素（Ｃ）をドーピングする方法が挙げられる。

[0004] 例えば、特許文献１（特開２００５－２４３９５５号公報）では有機金属気相成長法（以下、ＭＯＶＰＥ法）や分子線エピタキシー法（以下、ＭＢＥ法）によりｐ型ＺｎＯの作製が検討されている。また、そのＣ濃度は１×１０^{16}～１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$で調整することが記載されており、１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$を超える濃度とすることは極めて困難であることが記載されている。また、Ｎを混入するとＮが活性化してアクセプタとして安定化してｐ型キャリア

が効率的かつ安定的に発生することが記載されており、そのＮ濃度は１×１０^{16}～１×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$の範囲で調整することが記載されており、良好なｐ型特性を得るうえで好ましいことが記載されている。

[0005] 特許文献２（特開平８－２２２７６５号公報）には、ＭＢＥ法成長により、窒素及び炭素をそれぞれ１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以上含有させたｐ型ＩＩ－ＶＩ族化合物半導体を作製することが開示されている。この文献では、ＩＩ－ＶＩ族化合物半導体としてＺｎＳ、ＺｎＳｅ等が使用されているが、ＺｎＯに関する言及及び評価はなされていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－２４３９５５号公報

特許文献2：特開平８－２２２７６５号公報

発明の概要

[0007] しかしながら、ＭＯＶＰＥ法やＭＢＥ法の場合、設備が非常に高額となり、製造コストが上昇する可能性がある。また、ｐ型ＺｎＯとしての電気特性を向上するためには、アクセプタとして機能しうる炭素をより高い濃度でドープしてホール濃度を高めることが有効と考えられる。

[0008] 本発明者らは、今般、炭素が高濃度でドープされた酸化亜鉛膜を、比較的簡便かつ安価な手法で確実に製造及び提供できることを知見した。

[0009] したがって、本発明の目的は、炭素が高濃度でドープされた酸化亜鉛膜を、比較的簡便かつ安価な手法で確実に製造及び提供することにある。

[0010] 本発明の一態様によれば、スパッタリング法及びＰＬＤ（パルスレーザー堆積）法から選択される少なくともいずれか１種の成膜法により製造される、炭素が１．０×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上の濃度でドープされた酸化亜鉛多結晶からなる膜である、炭素ドープ酸化亜鉛膜が提供される。

[0011] 本発明の別の一態様によれば、炭素ドープ酸化亜鉛膜の製造方法であって、

亜鉛、酸素、及び炭素を構成元素とする複合ターゲットを用意する工程と

、

該複合ターゲットを用いてスパッタリング法及びＰＬＤ法の少なくともいずれか１種による成膜を行い、それにより前記炭素ドープ酸化亜鉛膜を形成する工程と、

を含んでなる、方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]例２において試料１及び４について深さ方向に測定されたＣ濃度を示す図である。

[図2]例２において試料１及び４について深さ方向に測定されたＮ濃度を示す図である。

[図3]例３において試料１について測定されたＸＲＤプロファイルである。

[図4]例４において試料１０について膜上面から測定されたＳＣＭ像（ｐ／ｎ極性像）である。

発明を実施するための形態

[0013] 炭素ドープ酸化亜鉛膜

本発明の炭素ドープ酸化亜鉛膜は、スパッタリング法及びＰＬＤ法から選択される少なくともいずれか１種の成膜法により製造される、炭素が１．０×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上という高濃度でドープされた酸化亜鉛多結晶からなる膜であり、好ましくはそのような酸化亜鉛多結晶のみから実質的になる（又はのみからなる）。炭素はアクセプタとして機能しうることから、このように酸化亜鉛膜中に高濃度に炭素がドープされることで、酸化亜鉛膜中のホール濃度を高めて、より高いｐ型特性を示す。それにもかかわらず、このように高濃度の炭素をドープする手法が十分に確立されているとは言い難い状況であった。実際、特許文献１にはｐ型ＺｎＯを得るべく炭素を１×10^{16}～１×10^{20}ｃｍ$^{-3}$の濃度範囲でドープすることが教示されているものの、実際にその上限値である１×10^{20}ｃｍ$^{-3}$近傍の高濃度で炭素がドープされたとする実証データは何ら示されていない。その上、特許文献１で採用されるＭＯＶＰＥ法やＭＢＥ法はいずれも非常に高額な装置を要する手法

であるため、製造コストの上昇を招きかねず、ＧａやＩｎ等のレアメタルと比較して安価な材料であるという酸化亜鉛の利点を十分に享受することができない。これに対し、本発明は、気相法としては比較的簡便なスパッタリング法やＰＬＤ法を用いて、高濃度の炭素を酸化亜鉛膜中に確実にドープできるとの知見に基づくものである。スパッタリング法やＰＬＤ法にて高濃度の炭素を確実にドープできる理由は不明であるが、スパッタリングされる炭素が高エネルギーであることや、炭素がプラズマ中を経由することにより、酸化亜鉛中にドープされやすくなることが考えられるほか、ＰＬＤ法においては揮発した成分がプラズマプルーム中を経由することにより、酸化亜鉛中にドープされやすくなることが考えられる。このように、本発明の炭素ドープ酸化亜鉛膜は、スパッタリング法やＰＬＤ法という手法の効果により高濃度の炭素が確実にドープされており、ＭＯＶＰＥ法やＭＢＥ法で必要とされる高価な装置の使用を不要として製造コストを低減でき、本来的に安価な材料であるという酸化亜鉛の利点とも相まって、高いｐ型特性を示す安価な膜として幅広い工業的応用が期待できる。

[0014] 酸化亜鉛多結晶中に含まれる炭素の濃度は、１．０×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上であり、好ましくは１．０×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}よりも高く、さらに好ましくは１．１×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上であり、特に好ましくは１．２×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上である。炭素はアクセプタとして機能しうることから、上記のように高い濃度範囲とすることで、酸化亜鉛膜中のホール濃度を高めて、より高いｐ型特性を実現できる。求められるｐ型特性に応じて炭素濃度は決定すればよいことから、炭素濃度の上限は特に限定されるべきではないが、好ましくは４．１×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは１．０×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下であれば良好な結晶性が得られるであろうと考えられる。

[0015] 酸化亜鉛多結晶には窒素が更にドープされるのが好ましく、その濃度は１．０×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}より高い濃度であるのが好ましく、より好ましくは１．１×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上であり、さらに好ましくは１．

５×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上である。窒素も炭素と同様にアクセプタとして機能しうることから、上記のように高い濃度範囲とすることで、酸化亜鉛膜中のホール濃度を高めて、より高いｐ型特性を実現できる。求められるｐ型特性に応じて窒素濃度は決定すればよいことから、窒素濃度の上限は特に限定されるべきではないが、好ましくは４．１×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは１．０×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下であれば良好な結晶性が得られるであろうと考えられる。もっとも、所望の性能が１．０×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}よりも高い炭素の濃度で十分に確保される場合には、窒素の濃度は１．０×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下であってもよい。

[0016] 本発明の炭素ドープ酸化亜鉛膜は、スパッタリング法やＰＬＤ法により製造されることに起因して、酸化亜鉛多結晶からなる膜である。上述した炭素や窒素等のドーパントは、高いｐ型特性を得るためには酸化亜鉛多結晶を構成する個々の結晶子内に固溶されているのが好ましいが、所望のｐ型特性を得られるかぎり結晶子同士の粒界等を含め任意の位置に存在していてよい。

[0017] 本発明の炭素ドープ酸化亜鉛膜は、それを構成する酸化亜鉛多結晶が膜面垂直方向にｃ軸配向してなるのが好ましい。このように膜がｃ軸配向性を有することで、結晶性が向上し欠陥等を低減させることができる。なお、本明細書において、「膜面垂直方向にｃ軸配向」は、膜上方からＸＲＤ回折測定した際のベースラインを除いた（００２）面回折ピーク強度が、同じくベースラインを除いた酸化亜鉛のｃ面以外の回折強度に対し５倍以上である配向状態として定義される。

[0018] 本発明の炭素ドープ酸化亜鉛膜の厚さは、所望の特性が得られる厚さを適宜選択すればよく特に限定されないが、好ましくは０．００１～１０μｍであり、より好ましくは０．００５～３μｍであり、さらに好ましくは０．０１～２μｍである。

[0019] 製造方法

本発明の炭素ドープ酸化亜鉛膜はスパッタリング法及びＰＬＤ法の少なくともいずれか１種による成膜法により製造される。上述のとおり、スパッタ

リング法やＰＬＤ法は気相法としては比較的簡便な手法であるため、ＭＯＶＰＥ法やＭＢＥ法で必要とされる高価な装置の使用を不要として製造コストを低減することができる。それでありながら、高濃度の炭素を酸化亜鉛膜中に確実にドープすることができる。スパッタリング法やＰＬＤ法にて高濃度の炭素を確実にドープできる理由は不明であるが、スパッタリング法においてはスパッタリングされる炭素が高エネルギーであることや、炭素がプラズマ中を経由することにより、酸化亜鉛中にドープされやすくなることが考えられる。また、ＰＬＤ法においては揮発した成分がプラズマプルーム中を経由することにより、酸化亜鉛中にドープされやすくなることが考えられる。したがって、本発明の方法は、スパッタリング法やＰＬＤ法という手法の影響により高濃度の炭素を確実にドープすることができるとの利点のみならず、本来的に安価な材料であるという酸化亜鉛の利点とも相まって、高いｐ型特性を示す安価な炭素ドープ酸化亜鉛膜の製造を可能とし、ｐ型酸化亜鉛膜に幅広い工業的応用の可能性を与えるものである。

[0020] 本発明の製造方法としては、スパッタリング法を用いる場合、スパッタリング法により炭素源をプラズマ中を経由して酸化亜鉛中にドープすることができればその方法は問わない。好ましくは、本発明の製造方法は、亜鉛、酸素、及び炭素を構成元素とする複合ターゲット（この場合、複合スパッタリングターゲット）を用意する工程と、このターゲットを用いてスパッタリングを行い、それにより炭素ドープ酸化亜鉛膜を形成する工程とを含んでなる。より具体的には、本発明の製造方法は、酸化亜鉛を主成分とする焼結体からなり、この焼結体中又はその表面に炭素を含有する又は備えてなる複合スパッタリングターゲットを用意する工程と、この複合スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行い、それにより炭素ドープ酸化亜鉛膜を形成する工程とを含んでなる。

[0021] また、本発明の製造方法としては、ＰＬＤ法を用いる場合、ＰＬＤ法により炭素源を酸化亜鉛中にドープすることができればその方法は問わない。好ましくは、本発明の製造方法は、亜鉛、酸素、及び炭素を構成元素とする複

合ターゲット（この場合、複合ＰＬＤターゲット）を用意する工程と、このターゲットを用いてＰＬＤ法にて成膜を行い、それにより炭素ドープ酸化亜鉛膜を形成する工程とを含んでなる。より具体的には、本発明の製造方法は、酸化亜鉛を主成分とする焼結体からなり、この焼結体中又はその表面に炭素を含有する又は備えてなる複合ＰＬＤターゲットを用意する工程と、この複合ＰＬＤターゲットを用いて成膜を行い、それにより炭素ドープ酸化亜鉛膜を形成する工程とを含んでなる。

[0022] 本発明の方法に用いる複合ターゲットは、複合スパッタリングターゲット及び複合ＰＬＤターゲットの少なくともいずれか１種であり、亜鉛、酸素及び炭素を構成元素として含むものであれば、あらゆる形態で構成されることができる。例えば、酸化亜鉛と炭素からなる焼結体、酸化亜鉛片と炭素片の集合体、あるいは酸化亜鉛片と亜鉛片と炭素片の集合体であることができる。また、これらの焼結体や片体は炭素や窒素等のドーパント元素を所要量含有していてもよい。典型的な複合スパッタリングターゲット及び複合ＰＬＤターゲットは、酸化亜鉛を主成分とする焼結体からなり、この焼結体中又はその表面に炭素を含有する又は備えてなる。このような複合スパッタリングターゲットを用いることにより、後続のスパッタリング工程において、炭素が酸化亜鉛と共にスパッタされ、被膜されるべき基板上に酸化亜鉛とともに成膜されることができる。また、このような複合ＰＬＤターゲットを用いることにより、炭素が酸化亜鉛と共にアブレーションされ、被膜されるべき基板上に酸化亜鉛とともに成膜されることができる。酸化亜鉛を主成分とする焼結体（以下、酸化亜鉛系焼結体という）は、酸化亜鉛焼結体であるのが好ましく、より好ましくは純度９９．９％以上、さらに好ましくは純度９９．９９％、特に好ましくは純度９９．９９９％以上の酸化亜鉛焼結体であるが、炭素や窒素等のドーパント元素を所要量含有していてもよい。

[0023] 本発明の好ましい態様によれば、複合スパッタリングターゲット及び複合ＰＬＤターゲットは、酸化亜鉛系焼結体中に炭素を含有してなる。具体的な作製方法としては酸化亜鉛粉末と炭素粉末を混合して所定のサイズに成形し

た後、不活性雰囲気にて焼結することにより、炭素を含有した酸化亜鉛系焼結体を得ることができる。不活性雰囲気の例としては、N_2、Ａｒ、Ｈｅ等が挙げられる。

[0024] 本発明の別の好ましい態様によれば、複合スパッタリングターゲット及び複合ＰＬＤターゲットは、酸化亜鉛系焼結体の表面の一部に炭素層を備えてなる。この構成によれば、酸化亜鉛焼結体ターゲット上に炭素層を載置又は積層するだけで複合ターゲットとすることができるので、極めて簡便である。この炭素層は、炭素製のシート、膜、板等の層状物であればよい。酸化亜鉛焼結体と同様、炭素層も高純度であることが好ましく、より好ましくは純度９９％以上、さらに好ましくは純度９９．９％以上である。また、酸化亜鉛も同時にスパッタ又はアブレーションされるように、炭素層は酸化亜鉛の表面の一部のみ覆い、酸化亜鉛を部分的に表面に露出させるように構成されることが望まれる。例えば、炭素層を酸化亜鉛系焼結体の面積よりも小さい面積を有するように構成してもよいし、酸化亜鉛系焼結体の外周部のみに配設する構成としてもよい。あるいは、開孔性の炭素層を用いてもよい。いずれにしても、酸化亜鉛焼結体の表面を覆う炭素層の面積を制御することによって炭素のドープ量を適宜調節することができる。

[0025] 本発明の更に別の好ましい態様によれば、複合スパッタリングターゲット及び複合ＰＬＤターゲットは、酸化亜鉛片と炭素片の集合体であってもよい。この構成によれば、例えば、酸化亜鉛片と炭素片を任意のレイアウト（例えばモザイク状）に配置するだけで複合ターゲットとすることができるので、極めて簡便である。

[0026] 複合スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行い、それにより炭素ドープ酸化亜鉛膜を形成することができる。スパッタリングの方式は特に限定されず、イオンを固体表面に照射した際に固体を構成する原子が飛び出し、基板の物体表面に付着する方法であればよい。例えば、高周波（ＲＦ）マグネトロンスパッタリング、直流（ＤＣ）マグネトロンスパッタリング、ＲＦスパッタ、ＤＣスパッタ、イオンビームスパッタ堆積法、ＥＣＲス

パッタ、イオンプレーティング等が挙げられるが、高周波（ＲＦ）マグネトロンスパッタリングが装置の簡便性の点で好ましい。スパッタリングの諸条件（出力、基板温度、成膜時間、ガス圧、ガス種及びガス流量など）は公知のスパッタリング条件に従い行えばよく、特に限定されない。ただし、窒素をドープする場合、窒素は大気中の窒素が供給源となるため、スパッタリング前に行う真空引きにおける到達真空度を適宜制御することにより、窒素のドープ量を適宜調節することができる。そのような到達真空度は所望量の窒素ドープ量が得られるかぎり特に限定されないが、例えば１．０×１０$^{-3}$Ｐａ～１．０×１０$^{-6}$Ｐａであるのが好ましく、より好ましくは１．０×１０$^{-4}$Ｐａ～１．０×１０$^{-5}$Ｐａである。また、窒素は成膜中の雰囲気ガス種も供給源となりうることから成膜中のガス種はプラズマが形成されれば窒素を導入してもよく、この場合には、スパッタ前の到達真空度が上記好適範囲の下限値を下回っても何ら問題は無い。成膜中のガス圧としては所望量の窒素ドープ量が得られる限り特に限定されないが、例えば０．０１～１００Ｐａであるのが好ましく、より好ましくは０．０５～１０Ｐａである。

[0027] また、複合ＰＬＤターゲットを用いて成膜を行い、それにより炭素ドープ酸化亜鉛膜を形成することもできる。ＰＬＤの方式は特に限定されず、好ましい例としては単一プルーム方式、マルチプルーム・マルチターン（ＭＰＭＴ）方式などが挙げられる。ＰＬＤ成膜の諸条件（レーザーパワー、基板温度、成膜時間、ガス圧、ガス種など）は公知のＰＬＤ成膜条件に従い行えばよく、特に限定されない。ただし、窒素をドープする場合、窒素は大気中の窒素が供給源となるため、ＰＬＤ前に行う真空引きにおける到達真空度を適宜制御することにより、窒素のドープ量を適宜調節することができる。そのような到達真空度は所望量の窒素ドープ量が得られるかぎり特に限定されないが、例えば１．０×１０$^{-3}$Ｐａ～１．０×１０$^{-6}$Ｐａであるのが好ましく、より好ましくは１．０×１０$^{-4}$Ｐａ～１．０×１０$^{-5}$Ｐａである。また、窒素は成膜中の雰囲気ガス種も供給源となりうることから成膜中のガス種は窒素としてもよく、この場合には、ＰＬＤ前の到達真空度が上記好適範囲の

下限値を下回っても何ら問題は無い。成膜中のガス圧としては所望量の窒素ドープ量が得られる限り特に限定されないが、例えば０．０１～１００Ｐａであるのが好ましく、より好ましくは０．１～３０Ｐａである。

[0028] 所望により、得られた炭素ドープ酸化亜鉛膜を熱処理（アニール）してもよく、それにより結晶性を向上させることができる。熱処理（アニール）を行うことにより、ドナー電子を生成しやすい酸素欠損や格子間亜鉛等の欠損を回復することができる。熱処理（アニール）雰囲気については、酸素欠損の生成を抑制するため酸素を含有する雰囲気が好ましい。熱処理（アニール）温度としては低すぎると欠損が回復せず、高すぎると逆に欠損が生成することから、この熱処理（アニール）は１００～１０００℃で０．０１～５時間行われるのが好ましく、より好ましくは３００～８００℃で０．５～５時間である。また、この熱処理（アニール）については成膜完了後、そのままスパッタリング装置内のチャンバー内で基板温度を上げてもよいし、成膜後別装置にて熱処理（アニール）してもよい。

[0029] あるいは、炭素ドープ酸化亜鉛膜を高温で熱処理した後、酸素を含有する雰囲気で熱処理する２段階熱処理を行ってもよい。１段目の高温での熱処理は膜に含まれる炭素や窒素を活性化してｐ型特性を強めるために実施される。１段目の熱処理が行われる雰囲気は特に限定されず、N_2やＡｒなどの不活性雰囲気や、酸素雰囲気や大気雰囲気等であってよい。１段目の熱処理温度は、ドーパントを活性化させるため、例えば５００～１０００℃など高温で熱処理することが望ましい。もっとも、長時間温度を維持した場合、ドーパントである炭素や窒素が揮発しやすくなるため、温度の維持時間は短いほうが望ましく、例えば１０秒～３００秒などが好ましい。一方、２段目の熱処理は、１段目の熱処理で生成した酸素欠損や格子間亜鉛などの欠損を回復するために行うことが狙いであり、酸素を含有する雰囲気で行うことが望ましく、例えば酸素雰囲気や大気雰囲気が挙げられる。２段目の熱処理温度は低すぎると欠損が回復せず、高すぎると逆に欠損が生成することから、例えば３００～８００℃が好ましく、熱処理時間としては０．５～５時間が好まし

い。

実施例

[0030] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0031] 例１Ａ：スパッタリング法による酸化亜鉛膜の作製

（試料１～３及び５～８）

酸化亜鉛膜試料１～３及び５～８を以下の手順でスパッタリング法により作製した。このスパッタリングには、高周波マグネトロンスパッタリング装置（アネルバ社製、ＳＰＦ－２１０ＨＳ）を用い、基板として試料１～３、５及び６については市販のｃ面サファイア基板（純度：９９．９９％）を、試料７及び８については市販のａ面サファイア基板を用いた。スパッタリングターゲットとして、直径４インチ（１０．１６ｃｍ）の市販のＺｎＯスパッタリングターゲット（純度９９．９９％以上）を用意し、このスパッタリングターゲット上に表１に示される面積の市販のカーボンシート（純度：９９．９％以上）を積層してＺｎＯ／Ｃ複合ターゲットとした。サファイア基板とターゲットとをスパッタリング装置のチャンバー内の所定のホルダーにそれぞれセットした。そして、表１に示される、出力、基板温度、成膜時間、到達真空度、ガス圧、ガス種及びガス流量の諸条件でスパッタリングを行った。また、試料２及び５～７については、成膜完了後、そのままの雰囲気でチャンバー内で基板温度を表１に示される温度に上げ、アニールを１時間行った。試料８については成膜完了後、膜を取り出し、窒素雰囲気にて６００℃／ｍｉｎで９００℃まで昇温した後、９００℃で３０秒保持した後、６００℃／ｍｉｎで室温まで降温し、その後、大気雰囲気にて５５０℃で熱処理（アニール）を３．５時間行った。

[0032] （試料４－比較）

比較のため、カーボンシートの積層を行わずにＺｎＯスパッタリングターゲットをそのまま使用したこと以外は試料１と同様の手順で、表１に示される諸条件でスパッタリングを行い、酸化亜鉛膜試料４を得た。

[0033] 例１Ｂ：ＰＬＤ法による酸化亜鉛膜の作製

酸化亜鉛膜試料９及び１０を以下の手順でＰＬＤ法により作製した。基板として市販のａ面サファイア基板を用いた。複合ＰＬＤターゲットとしては市販のＺｎＯ粉末（純度９９．９９９％）と市販のＣ粉末（純度９９．９９％）を用いて作製した焼結体を用いた。具体的には、ＺｎＯ粉末９７．８ｗｔ％とＣ粉末２．２ｗｔ％を均一に混合した後、８５０℃窒素雰囲気で４時間ホットプレス焼成することにより、緻密質なＺｎＯ／Ｃコンポジット焼結体を複合ＰＬＤターゲットとして得た。基板とターゲットとをＰＬＤ装置のチャンバー内の所定位置にそれぞれセットした。そして、表２に示される、基板温度、成膜時間、到達真空度、ガス圧及びガス種の諸条件でＰＬＤ成膜を行った。このＰＬＤ成膜は、レーザーとしてＮｄ：ＹＡＧの３倍波（３５５ｎｍ）を使用し、パルス幅１４～１５ｎｍ、周波数１０Ｈｚ、レーザー出力１５０ｍＷで、基板との距離は４０ｍｍとして行った。また、試料１０については、成膜完了後、大気雰囲気にて４００℃で３．５時間熱処理（アニール）を行った。

[0034] 例２：酸化亜鉛膜の濃度測定

試料１～１０の酸化亜鉛膜についてダイナミックＳＩＭＳ分析を行い酸化亜鉛膜中のＣ濃度とＮ濃度を測定した。なお、ダイナミックＳＩＭＳ測定は酸化亜鉛中にあらかじめＣやＮ濃度の判明している試料を標準試料として濃度を求めた。試料１及び試料４のＣ濃度の結果を図１に、Ｎ濃度の結果を図２に示す。なお、表１、図１及び図２においてｃｍ$^{-3}$と表記される単位はａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}を意味し、以下の説明においても同様とする。図１及び２において、横軸は表面からの深さを示しており、０の値が膜表面に対応し、その値が大きいほど基板側であることを意味する。一方、縦軸は、酸化亜鉛中にあらかじめＣやＮ濃度の判明している標準試料で換算したそれぞれの成分濃度を示す。また、膜厚方向で平均化した各成分の濃度を表１に示す。なお、膜表面ではコンタミネーションの影響が大きいことから、コンタミネーションの影響が大きい領域（例えば試料１及び４の場合は表面（０）から０．０５μｍまでの領域）は平均値から除外し、かつ、基板側では各成分濃度が

急峻に低下する領域ではＺｎＯから基板であるサファイアに到達したと考え、この領域も平均値から除外した（図１に試料１及び４の基板領域が明示される）。試料４では、図１及び表１から分かるように、Ｃ濃度が１×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$以下であるのに対し、試料１では１．５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$と大きな値を示した。また、Ｎ濃度についても、試料１では１．２×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$と大きな値を示した。

[0035] 試料２、３及び５～１０についても上記同様の手法により膜表面のコンタミネーションの影響が大きい領域と基板側では各成分濃度が急峻に低下する領域（すなわち基板のサファイアに到達したとみられる領域）を除外し平均化してＣ濃度とＮ濃度を決定した。試料２、３、５及び８～１０では、いずれもＣ濃度は１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$よりも大きく、Ｎ濃度は１×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$よりも大きな濃度であった。また、試料６及び７についてはいずれもＣ濃度は１×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$よりも大きく、Ｎ濃度も１×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$よりも大きな値であった。

[0036] 例３：結晶構造の測定

試料１～１０の酸化亜鉛膜について、ＸＲＤ測定装置を用いてＸ線回折による結晶構造の解析を行った。Ｘ線回折の測定条件はＣｕＫα、５０ｋＶ、３００ｍＡ、及び２θ＝３０－７５°とした。試料１について得られた結果が図３に示される。図３に示されるように、３４°付近に強い回折ピークが観測され、これはＺｎＯのｃ面である（００２）面を示す回折ピークと推測される。それ以外は、同じくｃ面である（００４）面を除いて、殆ど回折ピークが観測されなかったことから、試料１はｃ軸が基板に対して垂直に配向していることが分かった。試料２～１０についても同様の測定を行い、各サンプルがｃ軸配向していることを確認した。

[0037] 例４：ｐｎ測定

試料９及び１０について、ＳＣＭ（スキャニングキャパシタンス顕微鏡）装置にて炭素ドープ酸化亜鉛多結晶のｐｎ測定を行った。測定は室温にて大気中で行い、試料はＡｇペーストで固定し、変調電圧１Ｖ（～１００ｋＨｚ

）、ＤＣバイアス電圧０Ｖとし、ｄＣ／ｄＶ信号を測定した。その結果、膜中にｐ型を示す部分が観察された。試料１０について１０μｍ×１０μｍの視野範囲において得られたＳＣＭ像（ｐ／ｎ極性像）を図４に示す。ｐ型部分はプラス（＋）の電位として測定され、ｎ型部分はマイナス（－）の電位として測定されるが、試料１０について更に詳しく解析を行い測定範囲の電位を累積したところ、膜全体としてプラス（＋）の電位を示すことから、膜全体としてｐ型を示すことがわかった。

[0038] 以上のことから、スパッタリングターゲットにカーボンシートを積層させてスパッタリングすることにより、試料１～３、５及び８ではＣ濃度が１×10^{20}ｃｍ$^{-3}$より大きく、Ｎ濃度が１×10^{19}ｃｍ$^{-3}$より大きいＺｎＯが得られることが分かった。また、試料６及び７ではＣ濃度が１×10^{19}ｃｍ$^{-3}$より大きく、Ｎ濃度が１×10^{19}ｃｍ$^{-3}$より大きいＺｎＯが得られることが分かった。また、ＰＬＤ法により作製した試料９及び１０においてもＣ濃度が１×10^{20}ｃｍ$^{-3}$より大きく、Ｎ濃度が１×10^{19}ｃｍ$^{-3}$より大きいＺｎＯが得られることが分かった。本発明によると、気相法としては比較的簡便なスパッタリング法を用い、スパッタリングターゲット上にカーボンシートを積層させてスパッタリングすることにより、ＣやＮを高濃度で含むＺｎＯが得られていることから、得られるＣ及びＮ含有ＺｎＯはより高いｐ型特性を示す。また、ＰＬＤ法を用い、酸化亜鉛と炭素の複合ＰＬＤターゲットを用いて成膜することにより、ＣやＮを高濃度で含むＺｎＯが得られていることから、得られるＣ及びＮ含有ＺｎＯはより高いｐ型特性を示す。

[0039]

[表1]

表 1

試料番号	基板		ターゲット		スパッタリング						熱処理		スパッタ膜		
			種類	Cシート面積 (cm^2)	出力 (W)	基板温度 (℃)	成膜時間 (min)	到達真空度 (Pa)	ガス圧 (Pa)	ガス種	ガス流量 Ar/O_2 (sccm)	温度 (℃)	C濃度 (cm^{-3})	N濃度 (cm^{-3})	結晶構造
1	c面サファイア		ZnO+C	2.3	100	200	20	$3.2x10^{-5}$	0.5	Ar/O_2	4.5/1.0	—	$1.5x10^{20}$	$1.2x10^{20}$	c軸配向
2	c面サファイア		ZnO+C	2.3	100	200	20	$2.2x10^{-5}$	0.5	Ar/O_2	4.5/1.0	400	$1.4x10^{20}$	$3.8x10^{19}$	c軸配向
3	c面サファイア		ZnO+C	2.3	100	200	40	$2.0x10^{-5}$	0.5	Ar/O_2	4.5/0.5	—	$1.8x10^{20}$	$1.8x10^{20}$	c軸配向
4*	c面サファイア		ZnO	—	100	200	20	$9.0x10^{-5}$	0.5	Ar	4.5	—	$1.9x10^{18}$	$4.9x10^{19}$	c軸配向
5	c面サファイア		ZnO+C	4.3	100	300	60	$<1x10^{-4}$	0.5	Ar/O_2	4.5/0.1	600	$1.5x10^{20}$	$2.8x10^{20}$	c軸配向
6	c面サファイア		ZnO+C	4.3	100	300	60	$<1x10^{-4}$	0.5	Ar/O_2	4.5/0.1	800	$4.6x10^{19}$	$5.5x10^{19}$	c軸配向
7	a面サファイア		ZnO+C	4.3	100	300	60	$<1x10^{-4}$	0.5	Ar/O_2	4.5/0.1	700	$6.2x10^{19}$	$8.6x10^{19}$	c軸配向
8	a面サファイア		ZnO+C	4.3	100	300	60	$<1x10^{-4}$	0.5	Ar/O_2	4.5/0.1	900→550	$1.2x10^{20}$	$6.6x10^{19}$	c軸配向

*は比較試料である。

[0040] [表2]

表 2

試料番号	基板	ターゲット		PLD				熱処理	PLD膜		
		種類	C量 (wt%)	基板温度 (℃)	成膜時間 (h)	到達真空度 (Pa)	ガス圧 (Pa)	ガス種	温度 (℃)	C濃度 (cm^{-3})	N濃度 (cm^{-3})	結晶構造
9	a面サファイア	ZnO+C	2.2	500	20	$<5x10^{-5}$	10	N_2	—	$1.1x10^{20}$	$5.6x10^{19}$	c軸配向
10	a面サファイア	ZnO+C	2.2	500	20	$<5x10^{-5}$	10	N_2	400	$3.0x10^{21}$	$1.3x10^{20}$	c軸配向

請求の範囲

[請求項1] スパッタリング法及びＰＬＤ法から選択される少なくともいずれか１種の成膜法により製造される、炭素が１．０×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上の濃度でドープされた酸化亜鉛多結晶からなる膜である、炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項2] 前記成膜法がスパッタリング法である、請求項１に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項3] 前記成膜法がＰＬＤ法である、請求項１に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項4] 前記炭素の濃度が１．０×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}よりも高い、請求項１～３のいずれか一項に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項5] 前記炭素の濃度が１．１×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上である、請求項１～４のいずれか一項に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項6] 前記炭素の濃度が１．２×１０^{20}～４．１×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}である、請求項１～５のいずれか一項に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項7] 前記酸化亜鉛多結晶に、窒素が１．０×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}より高い濃度で更にドープされてなる、請求項１～６のいずれか一項に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項8] 前記窒素の濃度が１．１×１０^{19}～４．１×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}である、請求項７に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項9] 前記炭素の濃度が１．０×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}よりも高く、かつ、窒素の濃度が１．０×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下である、請求項１～６のいずれか一項に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項10] 前記酸化亜鉛多結晶が膜面垂直方向にｃ軸配向してなる、請求項１～９のいずれか一項に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれか一項に記載の炭素ドープ酸化亜鉛膜の製造方法であって、

亜鉛、酸素、及び炭素を構成元素とする複合ターゲットを用意する工程と、

該複合ターゲットを用いてスパッタリング法及びＰＬＤ法の少なくともいずれか１種による成膜を行い、それにより前記炭素ドープ酸化亜鉛膜を形成する工程と、

を含んでなる、方法。

[請求項12] 前記複合ターゲットが複合スパッタリングターゲットであり、前記成膜がスパッタリング法により行われる、請求項１１に記載の方法。

[請求項13] 前記複合ターゲットが複合ＰＬＤターゲットであり、前記成膜がＰＬＤ法により行われる、請求項１１に記載の方法。

[請求項14] 前記複合ターゲットが、酸化亜鉛を主成分とする焼結体からなり、該焼結体中又はその表面に炭素を含有する又は備えてなる、請求項１１～１３のいずれか一項に記載の方法。

[請求項15] 前記複合ターゲットが、前記焼結体中に炭素を含有してなる、請求項１４に記載の方法。

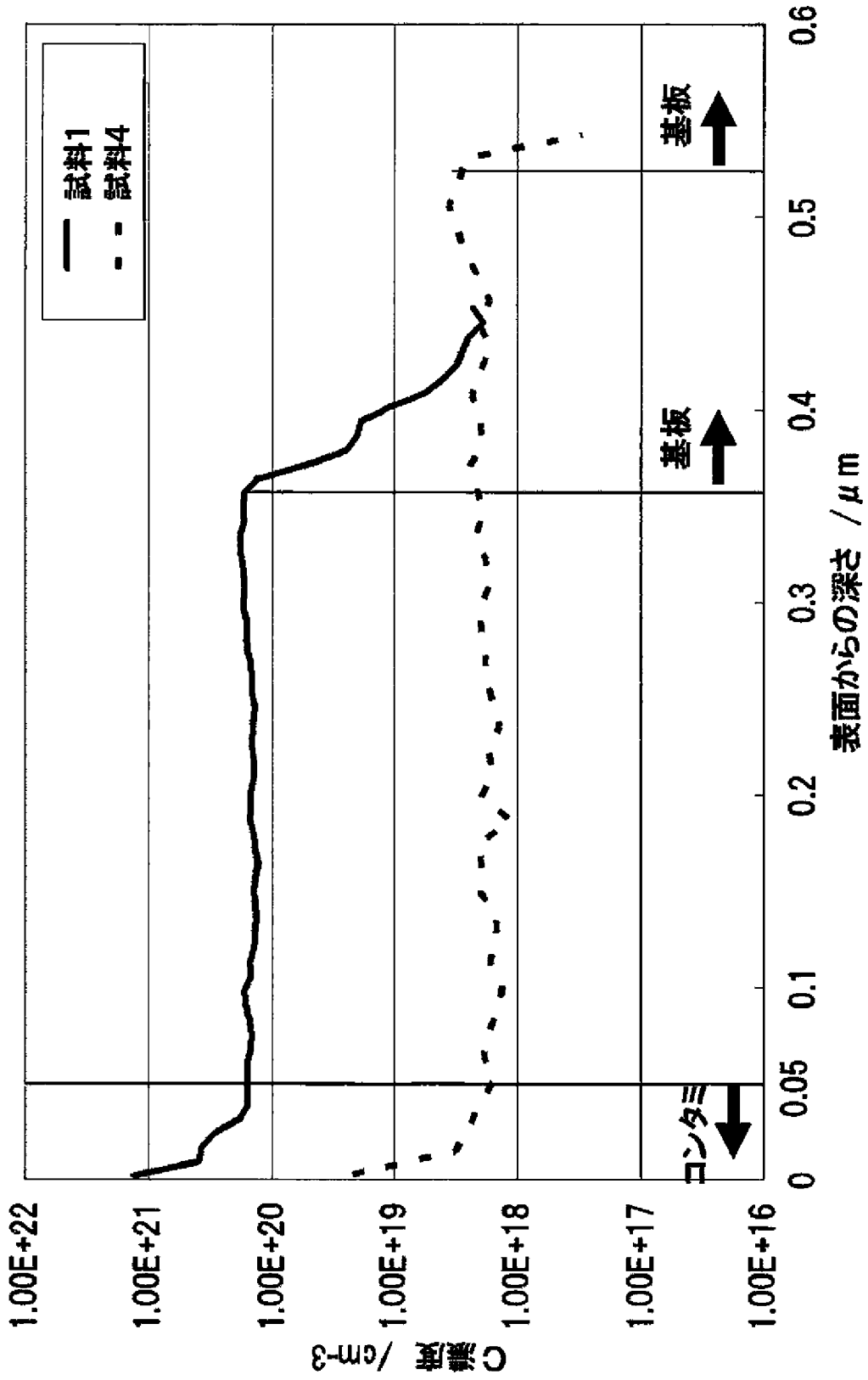
[請求項16] 前記複合ターゲットが、前記焼結体の表面の一部に炭素層を備えてなる、請求項１４に記載の方法。

[請求項17] 前記複合ターゲットが、酸化亜鉛片と炭素片の集合体である、請求項１１～１３のいずれか一項に記載の方法。

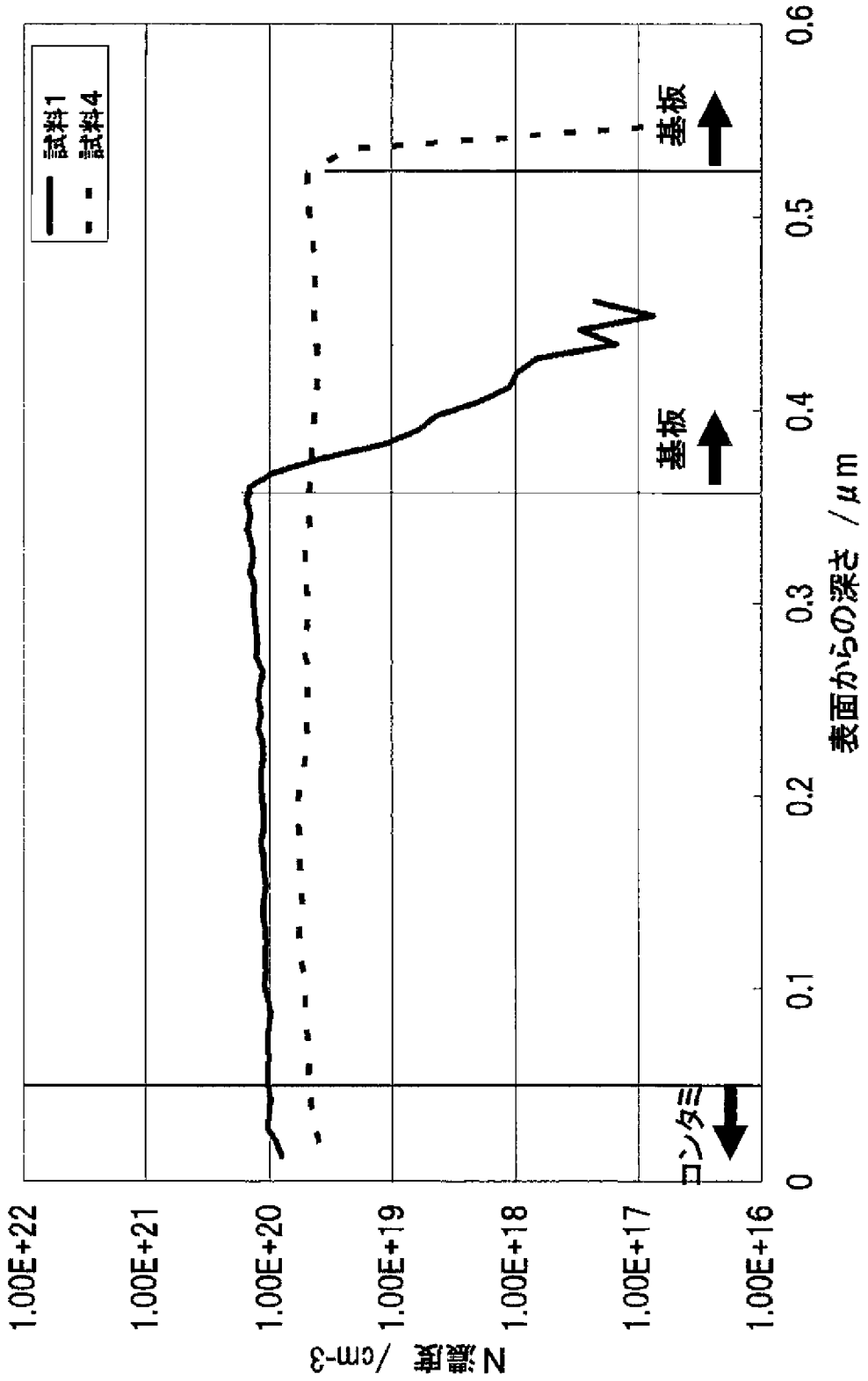
[請求項18] 前記炭素ドープ酸化亜鉛膜を、酸素を含有する雰囲気にて３００～８００℃で熱処理する工程をさらに含んでなる、請求項１１～１７のいずれか一項に記載の方法。

[請求項19] 前記炭素ドープ酸化亜鉛膜を５００℃～１０００℃にて熱処理した後、酸素を含有する雰囲気にて３００～８００℃で熱処理する工程をさらに含んでなる、請求項１１～１７のいずれか一項に記載の方法。

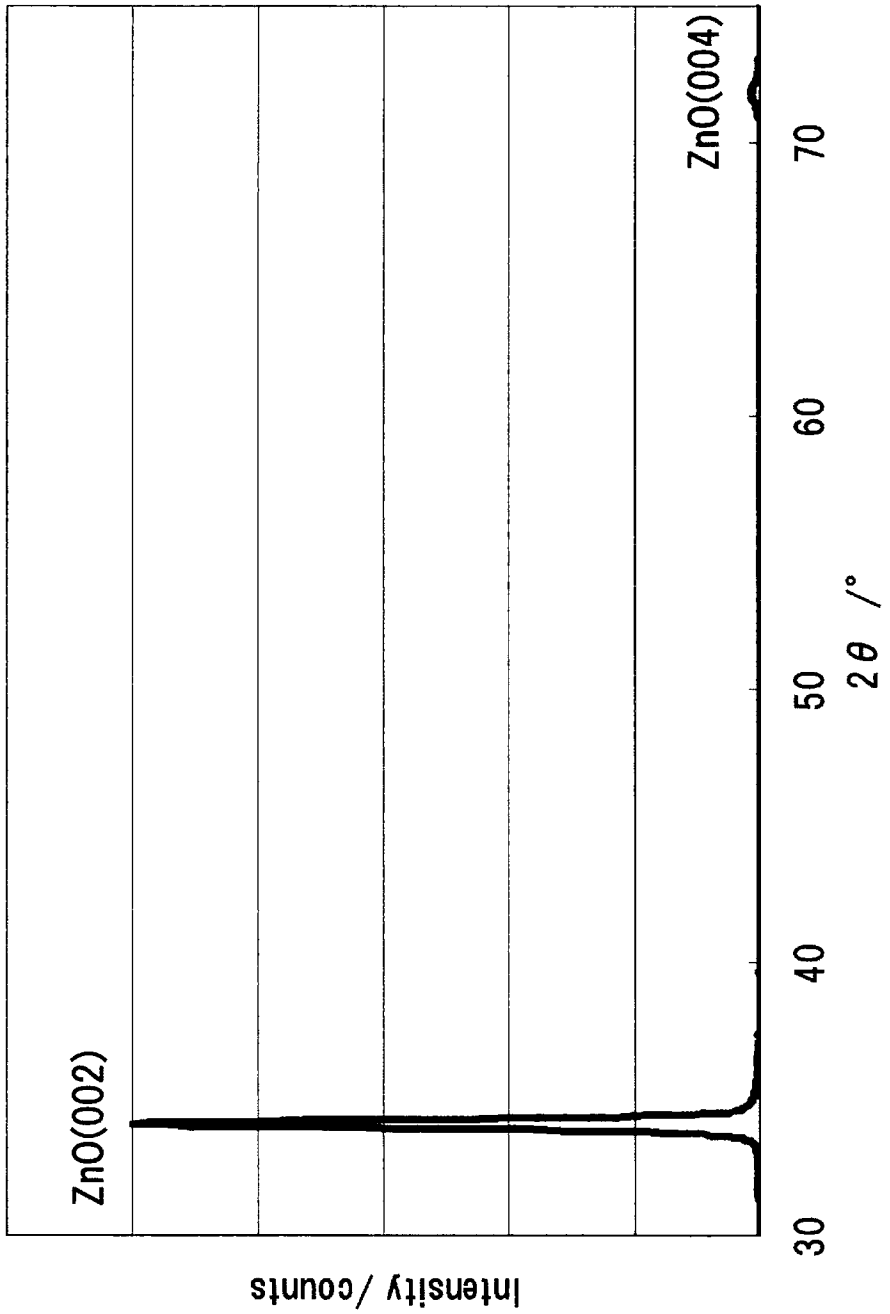
[図1]


試料1
試料4
基板
基板
コンタミ
C濃度 /cm-3
1.00E+22
1.00E+21
1.00E+20
1.00E+19
1.00E+18
1.00E+17
1.00E+16
0
0.05
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
表面からの深さ /μm

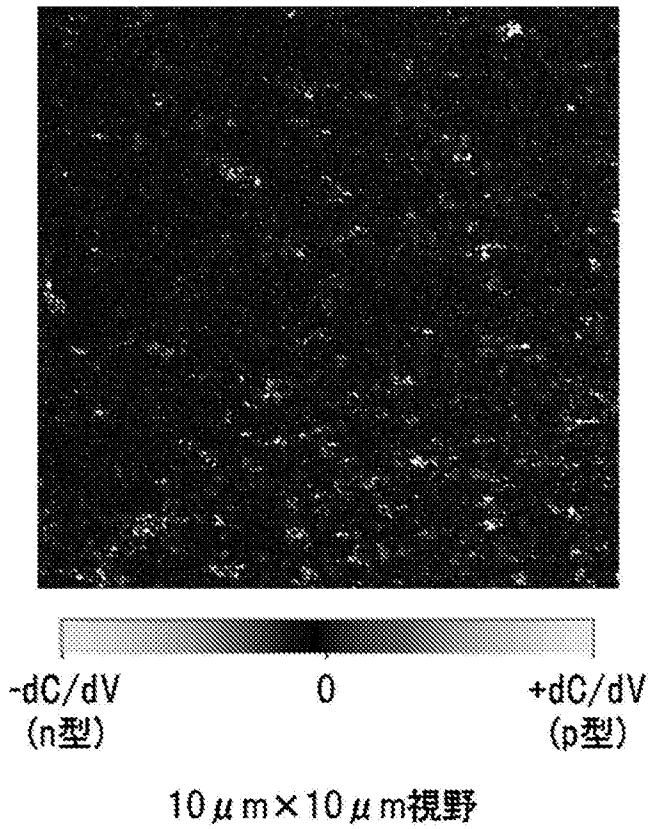
[図2]


試料1
試料4
基板
基板
コンタミ
1.00E+22
1.00E+21
1.00E+20
1.00E+19
1.00E+18
1.00E+17
1.00E+16
N濃度 /cm-3
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
表面からの深さ /μm

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/16(2006.01)i, *C23C14/08*(2006.01)i, *C30B23/08*(2006.01)i, *H01L21/203*(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)
C30B29/16, C23C14/08, C30B23/08, H01L21/203

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y A	JP 2011-246787 A (Fujifilm Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), paragraphs [0097] to [0099] (Family: none)	1,2,4-6,9 3,10 7,8,11-19
X Y	JP 2009-295545 A (Kaneka Corp.), 17 December 2009 (17.12.2009), claims 1, 3; tables 1, 2 (Family: none)	1,2,4-9,11, 12,14,15,17 3,7,8,10,13, 16,18,19
X Y	JP 2009-173962 A (Sony Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims 1, 5; paragraphs [0015] to [0040] (Family: none)	1,2,4-6,9, 11,12,14-17 3,7,8,10,13, 16,18,19

☒ 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 15 May, 2014 (15.05.14)	Date of mailing of the international search report 27 May, 2014 (27.05.14)
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/JP2014/057877

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 2012-134434 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), claims 1, 2 (Family: none)	3,13
Y	WO 2012/026599 A1 (Kyushu University), 01 March 2012 (01.03.2012), paragraphs [0038] to [0039], [0053] to [0061] (Family: none)	7,8,18
Y	JP 2008-031035 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 14 February 2008 (14.02.2008), paragraph [0046] & US 2009/0302314 A1 & WO 2008/004657 A1 & KR 10-2009-0037400 A	7,8,18,19
Y	JP 2011-009069 A (Kaneka Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraph [0036] (Family: none)	10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５７８７７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C30B29/16(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C30B23/08(2006.01)i, H01L21/203(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.　C30B29/16, C23C14/08, C30B23/08, H01L21/203

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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 Y A	JP 2011-246787 A（富士フイルム株）2011.12.08, 段落 0097-0099（ファミリーなし）	1, 2, 4-6, 9 3, 10 7, 8, 11-19
X Y	JP 2009-295545 A（株式会社カネカ）2009.12.17, 請求項 1, 3, 表 1, 2（ファミリーなし）	1, 2, 4-9, 11, 12, 14, 15, 17 3, 7, 8, 10, 13, 16, 18, 19

☑　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
１５．０５．２０１４	２７．０５．２０１４

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　３４４８
村岡　一磨
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
X Y	JP 2009-173962 A（ソニー株式会社）2009.08.06，請求項1，5，段落0015-0040（ファミリーなし）	1，2，4-6，9，11，12，14-17 3，7，8，10，13，16，18，19
Y	JP 2012-134434 A（住友化学株式会社）2012.07.12，請求項1，2（ファミリーなし）	3，13
Y	WO 2012/026599 A1（国立大学法人九州大学）2012.03.01，段落0038-0039，0053-0061（ファミリーなし）	7，8，18
Y	JP 2008-031035 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2008.02.14，段落0046 & US 2009/0302314 A1 & WO 2008/004657 A1 & KR 10-2009-0037400 A	7，8，18，19
Y	JP 2011-009069 A（株式会社カネカ）2011.01.13，段落0036（ファミリーなし）	10