

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-521667

(P2016-521667A)

(43) 公表日 平成28年7月25日(2016.7.25)

(51) Int.Cl.

C30B 29/38 (2006.01)
C30B 7/10 (2006.01)

F 1

C30B 29/38
C30B 7/10

D

テーマコード(参考)

4 G 0 7 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2016-515680 (P2016-515680)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月24日 (2014.3.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年12月11日 (2015.12.11)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/055876
 (87) 國際公開番号 WO2014/191126
 (87) 國際公開日 平成26年12月4日 (2014.12.4)
 (31) 優先権主張番号 P.404149
 (32) 優先日 平成25年5月30日 (2013.5.30)
 (33) 優先権主張國 ポーランド(PL)

(71) 出願人 515330605
 アンモノ ソエテ・アノニム
 ポーランド国00-377ワルシャワ、ワ
 ルシャワ ブルサ2番
 (74) 代理人 100091465
 弁理士 石井 久夫
 (72) 発明者 ドラジニスキ ロマン
 ポーランド国02-793ワルシャワ、ベ
 ルグラズカ 4/15番
 (72) 発明者 ザヤック マルチン
 ポーランド国08-400ガルウォリン、
 スタシナ 49/37番
 (72) 発明者 クシャルスキ ロベルト
 ポーランド国03-571ワルシャワ、コ
 ルツオナ 111/39番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶ガリウム含有窒化物の製法及びその方法によって得られる単結晶ガリウム含有窒化物

(57) 【要約】

第1族元素 (IUPAC, 1989) を含むミネラライザーを追加した超臨界アンモニア含有溶媒の環境においてガリウム含有フィードストックから単結晶ガリウム含有窒化物を得ることを目的とする方法であって、オートクレーブ中に二つの温度帯域を発生させ、ひとつはフィードストックを含む低温度の溶解ゾーンであって、もう一つはその下方の高温度の晶出ゾーンであって、晶出ゾーンは少なくともひとつのシードを含み、フィードストックの溶解工程とガリウム含有窒化物の少なくともひとつのシード上への晶出工程を行うにあたり、少なくともふたつの成分をプロセス環境に導入する、すなわちa)アンモニアに対するモル比が0.00001~0.2の範囲の酸素ゲッターとb)アンモニアに対するモル比が0.001より高くなきアクセプタードーパントであることを特徴とする方法である。また、本発明ではこの方法により得られる単結晶ガリウム含有窒化物を含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1族元素 (IUPAC, 1989) を含むミネラライザーを追加した超臨界アンモニア含有溶媒の環境においてガリウム含有フィードストックから単結晶ガリウム含有窒化物を得るにあたり、オートクレーブ中に二つの温度帯域を発生させ、ひとつはフィードストックを含む低温度の溶解ゾーンで、もう一つはその下方の高温度の晶出ゾーンであって、晶出ゾーンは少なくともひとつのシードを含み、フィードストック第1族元素 (IUPAC, 1989) を含むミネラライザーを追加した超臨界アンモニア含有溶媒の環境においてガリウム含有フィードストックから単結晶ガリウム含有窒化物を得るにあたり、オートクレーブ中に二つの温度帯域を発生させ、ひとつはフィードストックを含む低温度の溶解ゾーンとその下方に高温度の晶出ゾーンであって、晶出ゾーンは少なくともひとつのシードを含み、フィードストックの溶解工程とガリウム含有窒化物の少なくともひとつのシード上への晶出工程を行うにあたり、少なくともふたつの成分をプロセス環境に導入する、すなわちa)アンモニアに対するモル比が0.00001~0.2の範囲の酸素ゲッターとb)アンモニアに対するモル比が0.001より高くないアクセプタドーパントであることを特徴とする方法。10

【請求項 2】

酸素ゲッターをアンモニアに対するモル比が0.00005~0.05である請求項1記載の方法。。

【請求項 3】

酸素ゲッターがカルシウムまたは希土類元素、好ましくはガドリウムまたはイットリウムまたはそれらの混合物から構成されることを特徴とする請求項1又は2記載の方法。20

【請求項 4】

アクセプタドーパントがマグネシウム、亜鉛、カドミウムまたはベリリウムあるいはそれらの混合物から構成されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。。

【請求項 5】

酸素ゲッター及びアクセプタドーパントが元素の形態で、すなわち金属の形態または化合物の形態、好ましくはアジド類、アミド類、イミド類、アミドイミド類及び水素化物からなる群から選ばれ、これらの成分は独立してまたは組み合わせて導入され、組み合わせて導入する場合は、元素のまたは化合物の混合物、中間化合物または金属が使用されることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。30

【請求項 6】

酸素ゲッター及び/またはアクセプタドーパントがミネラライザーとともに行程環境に導入されることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

ミネラライザーがナトリウムまたはカリウムを含み、アンモニアに対するモル比で0.005~0.5の範囲にあることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

化学量論的GaNが得られることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の方法。。

【請求項 9】

内部容量が600、好ましくは9000より高いオートクレーブ中で行われることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記いずれかの請求項に記載の方法によって得られ、少なくとも0.1ppmの量に少なくとも第1族元素 (IUPAC, 1989) を含む単結晶ガリウム含有窒化物であって、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くない濃度の酸素を含むことを特徴とする単結晶ガリウム含有窒化物。

【請求項 11】

N型導電性材料であることを特徴とする請求項10記載の窒化物。40

【請求項 1 2】

マグネシウム、亜鉛、カドミウムまたはベリリウムから選ばれるアクセプターを総量で $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より高くなく、酸素濃度の全アクセプター濃度に対する比が 1.2 より低くないことを特徴とする請求項 1 1 記載の窒化物。

【請求項 1 3】

キャリア（自由電子）の濃度が $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、より好ましくは $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より高くなない請求項 1 1 または 1 2 記載の窒化物。

【請求項 1 4】

P型導電性材料である請求項 1 0 記載の窒化物。

10

【請求項 1 5】

マグネシウム、亜鉛、カドミウムまたはベリリウムから選ばれるアクセプターを総量で $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、より好ましくは $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くなく、酸素濃度の全アクセプター濃度に対する比が 0.5 より高くなないことを特徴とする請求項 1 4 記載の窒化物。

【請求項 1 6】

キャリア（自由電子）の濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より低い請求項 1 4 または 1 5 記載の窒化物。

【請求項 1 7】

高抵抗（半絶縁性）材料である請求項 1 0 記載の窒化物。

20

【請求項 1 8】

マグネシウム、亜鉛、カドミウムまたはベリリウムから選ばれるアクセプターを総量で $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くなく、酸素濃度の全アクセプター濃度に対する比が 0.5 ~ 1.2 であることを特徴とする請求項 1 7 記載の窒化物。

【請求項 1 9】

抵抗率が 1×10^5 、好ましくは 1×10^6 、より好ましくは 1×10^9 より高い請求項 1 7 または 1 8 記載の窒化物。

【請求項 2 0】

化学量論的GaNであることを特徴とする請求項 1 0 ないし 1 9 のいずれかに記載の窒化物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明の目的は、第 1 族元素（IUPAC, 1989）を含むミネラライザーを追加した超臨界アンモニア含有溶媒の環境における単結晶ガリウム含有窒化物の製法に関し、オートクレーブ中に二つの温度帯域を発生させ、ひとつはフィードストックを含む低温度の溶解ゾーンでもう一つはその下方の高温度の晶出ゾーンであって、晶出ゾーンは少なくともひとつのシードを含み、前記フィードストックの溶解工程とガリウム含有窒化物の少なくともひとつのシード上への晶出工程を行う方法に関する。また、本発明はこの方法によって得られる単結晶ガリウム含有窒化物を含む。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

WO 02/101120 A2 の国際出願からバルク単結晶ガリウム含有窒化物を得る方法、特に窒化ガリウムGaNをミネラライザーを含む超臨界アンモニア溶液において再結晶させて得られる方法が知られている。WO 02/101120 A2 は、包括的にかつ網羅的にこの方法において使用されるリアクター（高圧オートクレーブ）の構造及び適当なフィードストックシード、ミネラライザー及びプロセスの温度圧力コースについて記載している。WO 02/101120 A 2 におけるキー情報は窒化ガリウムがこれらの条件下に、負の溶解度温度係数を開示して

50

いる。これはその溶解度が温度上昇に伴って減少することを意味している。結果的に、オートクレーブ内ではシードの上部にフィードストックを位置させ、再結晶段階ではシードゾーンにフィードストックを配置したゾーンより高い温度を維持する。この方法を行うプロセスによってフィードストックは溶解し、シード上に単結晶GaNが成長する。WO 02/101120 A2は第2族 (IUPAC, 1989) の金属の使用について言及しておらず、すなわちアルカリ土類金属、特にカルシウムがミネラライザーの添加物またはミネラライザー自身として記載されていない。Mg及びZnは可能なドーピング元素として示されている。得られる窒化物単結晶の電気的特性は示されていない。

【0003】

ポーランド特許出願P-357706は複合ミネラライザーをアルカリ金属及びアルカリ土類金属（例えばカルシウム及びマグネシウムが言及されている。）の形態で開示し、アルカリ金属に対し、モル比1:500～1:5の範囲で使用される。この出願では、これらの材料をドーピングする可能性について研究しているが、特定のドーパントの量を特定していない。また得られる窒化物単結晶の特性についても記載していない。

10

【0004】

次にポーランド特許出願P-357700は複合ミネラライザーをアルカリ金属とアクセプタドーパント（例えばマグネシウム、亜鉛、カドミウムについて言及している。）の形態で開示している。アクセプタドーパントのアルカリ金属またはアンモニアに対する使用量は一般的に特定されていない。具体例では、マグネシウムの形態で混合物が主たるミネラライザーに、すなわちカリウムに対し0.05で使用されることが記載されている。この出願ではミネラライザーとしてアルカリ金属との組み合わせで、カルシウムを使用することを明示的に言及していない。

20

【0005】

WO 2004/053206 A1の国際出願ではアルカリ金属とアルカリ土類金属の形態で複合ミネラライザーの使用の可能性、好ましくはカルシウムまたはマグネシウム、またはアルカリ金属とアクセプタドーパントの形態例えばマグネシウム、亜鉛またはカドミウムが記載されている。しかしながらアルカリ金属カルシウムとアクセプタドーパントの同時使用については開示していない。得られる窒化物単結晶の電気的特性は記載されていない。

【0006】

国際出願WO 2005/122232 A1では0.05gのZnまたは0.02gのMgの使用がフィードストックである金属ガリウムの混合物としての使用が開示されている。ここではプロセスの条件下でMgまたはZnのアンモニア240g、約14モルのモル比は 10^{-5} オーダーである。これによって、WO 2005/122232 A1によると補償された（半絶縁性）材料で抵抗率約 10^6 cmが得られる。この出願ではカルシウム（または他の酸素ゲッター）の使用がミネラライザーの添加物として開示されていない。得られる結晶中の酸素含有量の問題は議論されていない。最後に欧州出願EP 2267197 A1では窒化ガリウムの電気的特性を制御するために、特に補償された（半絶縁性）材料を売るためにアルカリ金属の形態のミネラライザーの使用が要求され、それと同時にアクセプタドーパント特にマグネシウム、亜鉛またはマンガンがアンモニアに対しモル比少なくとも0.0001、より好ましくは少なくとも0.001が使用される。亜鉛またはマグネシウムを使用するときは、プロセス終了後直接P型材料が得られる。追加の熱処理（アニーリング）の後だけ半絶縁性材料となる。マンガンを使用するときは、プロセス終了後直接半絶縁性材料が得られる。この出願ではカルシウム（または他の酸素ゲッター）がミネラライザーの添加物として使用することを開示していない。得られる結晶の酸素濃度の問題は議論されていない。

30

40

【0007】

ガリウム含有窒化物を得る方法ではアンモニアに対しモル比1:200～1:2の範囲でアルカリ金属（第1族金属、IUPAC, 1989）の形態でミネラライザーを同時に使用しプロセス環境に少なくとも二つの追加成分を導入することについて開示しましたは教示してこなかった。すなわち、

a) アンモニアに対するモル比が0.00001～0.2の範囲の、カルシウムまたは希土類元素あ

50

るいはその組み合わせの形態で酸素ゲッターと、

b) アンモニアに対するモル比が0.001より高くない、マグネシウム、亜鉛、カドミウムまたがベリリウムあるいはそれらの組み合わせのアクセプタドーパントを導入することについて開示しましたは教示してこなかった。

【0008】

前述のゲッター及びアクセプタドーパントを使用しない今までのGaN単結晶は酸素濃度(意識的でなく成長環境に導入される。)は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を特徴としている。(F. Tuomisto, J.-M. Maki, M. Zajac, Vacancy defects in bulk ammonothermal GaN crystals, J. Crystal Growth, 312, 2620 (2010))。結晶格子中に存在する酸素はドナーとしての役割を果たし、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のオーダーまたはやや低い時に同様の濃度での自由電子を与える(Tuomisto等)。これによって高い導電性のN型導電性の材料となる。次にアクセプタドーパントだけの導入によっては酸素濃度は変化しないが、導電性をP型に変化させ、適当な熱処理後 10^{11} cm のオーダーの抵抗率を有する半絶縁性材料を得ることができる(EP 267197 A1参照)。同時にMgアクセプターが約 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 存在する(EP 2267197 A1 Fig. 2参照)。P型導電性を有する材料のためにはMg濃度の操作によって抵抗率及び自由ホールの濃度が制御される。Mg : NH₃=0.0001 : の時はホール濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 9×10^2 となる。Mg : NH₃=0.00025 : の時はホール濃度 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率8となる。Mg : NH₃=0.001 : の時はホール濃度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率1.7となる(EP 2267197 A1の実施例1ないし4)。

【0009】

驚くべきことにカルシウムまたは希土類元素(またはそれらの組み合わせ)及びアクセプタドーパント(複数のアクセプタドーパント類)の同時使用によって二つの現象の有益な組み合わせが得られる。その一つは得られる結晶から酸素が有効に除去されることである。すなわちカルシウムの量が操作されることによって結晶中の酸素濃度が約 10^{19} cm^{-3} から約 10^{18} cm^{-3} の範囲に連続的に変化する。次に希土類元素の場合、反応環境でのそれらの広い含有率の範囲で約 10^{18} cm^{-3} またはそれ以下の低酸素濃度の単結晶が得られる。他方得られる単結晶で有効的に取り入れられたアクセプタドーパントはアンインテンショナルなドナー(酸素)を補償し、結晶の電気的特性を制御させる。プロセス環境に酸素ゲッターとアクセプタドーパントを同時に導入することによって、それらの組成(相対的比率)及びそれらの極性を操作することによって、所望の電気的パラメータ(P型、N型、半絶縁性材料(補償された))のGaN単結晶であって比較的純度の高い、すなわち酸素及びアクセプタがEP 2267197 A1より低いものが得られる。特に、理想的にアクセプタによって補償された、非常に高い電気的抵抗率、 10^6 cm より高い材料が得られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】WO 02/101120 A2公報

【特許文献2】ポーランド特許出願P-357706明細書

【特許文献3】ポーランド特許出願P-357700明細書

【特許文献4】WO 2004/053206 A1公報

【特許文献5】WO 2005/122232 A1公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明によれば、上述の各成分を元素の(金属)の形態だけでなく種々の化合物の形態、例えばアジド類、アミド類、イミド類、アミドイミド類、水素化物等の形態でプロセス環境に導入することができる。これらの成分は環境に別々にまたは組み合わせて導入することができ、後者の場合、元素または化合物の形態だけでなく中間化合物および合金を使用することができる。好ましくは、必須ではないが各成分はミネラライザーと共に、還元すればアルカリ金属に追加して上記酸素ゲッター及びアクセプタドーパント等を含む複合

10

20

30

40

50

ミネラライザーを使用することができる。

【0012】

したがって、本発明の目的は減少した酸素濃度で、所望の電気的特性を酸素ゲッターの使用及びアクセプタによるアンインテショナルなドナー（主として酸素）の同時補償によって得る方法を提供するものである。本発明の他の目的は、このような窒化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、第1族元素（IUPAC, 1989）を含むミネラライザーを追加した超臨界アンモニア含有溶媒の環境においてガリウム含有フィードストックから単結晶ガリウム含有窒化物を得るにあたり、オートクレーブ中に二つの温度帯域を発生させ、ひとつはフィードストックを含む低温度の溶解ゾーンと、その下方の高温度の晶出ゾーンであって、晶出ゾーンは少なくともひとつのシードを含み、フィードストックの溶解工程とガリウム含有窒化物の少なくともひとつのシード上への晶出工程を行うにあたり、少なくともふたつの成分をプロセス環境に導入する、すなわちa)アンモニアに対するモル比が0.00001～0.2の範囲の酸素ゲッターとb)アンモニアに対するモル比が0.001より高くないアクセプタドーパントであることを特徴とする方法である。

10

【0014】

好ましくは、その酸素ゲッターをアンモニアに対するモル比が0.00005～0.05の範囲で導入する。

20

【0015】

また、好ましくは前記酸素ゲッターがカルシウムまたは希土類元素、好ましくはガドリウムまたはイットリウムまたはそれらの混合物から構成される。

【0016】

さらに好ましくは、アクセプタドーパントがマグネシウム、亜鉛、カドミウムまたはベリリウムあるいはそれらの混合物から構成される。

30

【0017】

また、好ましくは前記酸素ゲッター及び前記アクセプタドーパントが元素の形態で、すなわち金属の形態または化合物の形態、好ましくはアジド類、アミド類、イミド類、アミドイミド類及び水素化物からなる群から選ばれ、これらの成分は別々にまたは組み合わせて導入され、組み合わせて導入する場合は、元素のまたは化合物の混合物、中間化合物または金属が使用される。

【0018】

さらに、好ましくは前記酸素ゲッター及び/または前記アクセプタドーパントはミネラライザーとともに行程環境に導入される。

【0019】

また、好ましくは前記ミネラライザーがナトリウムまたはカリウムを含み、アンモニアに対するモル比で0.005～0.5の範囲にある。

30

【0020】

特に本発明の好ましい実施例では、化学量論的窒化ガリウム、GaNが得られる。

40

【0021】

好ましくは、内部容量が600、より好ましくは9000より高いオートクレーブ中で行われる。

【0022】

本発明では、前記方法によって得られる単結晶ガリウム含有窒化物は、少なくとも0.1pmの量の、少なくとも第1族元素（IUPAC, 1989）を含み、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは 3×10^1 ～ 8 cm^{-3} 、より好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くなない濃度の酸素を含む。

【0023】

第1の好ましい具体例では、本発明の窒化物はn型導電性材料である。

50

この場合、マグネシウム、亜鉛、カドミウムまたはベリリウムから選ばれるアクセプタ

ーを総量で $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より高くなく、酸素濃度の全アクセプター濃度に対する比が1.2より低くないのがよい。

また、好ましくは、N型材料として、本発明の窒化物はキャリア（自由電子）の濃度が $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、より好ましくは $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より高くない。

【0024】

第2の好ましい具体例では、本発明の窒化物はp型導電性材料である。

この場合、マグネシウム、亜鉛、カドミウムまたはベリリウムから選ばれるアクセプターを総量で $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、より好ましくは $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くなく、酸素濃度の全アクセプター濃度に対する比が0.5より高くないのがよい。

好ましくは、P型材料として本発明の窒化物は、キャリア（自由ホール）の濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より低いのがよい。 10

【0025】

第3の好ましい具体例では、本発明の窒化物は、高抵抗（半絶縁性）材料である。

この場合、マグネシウム、亜鉛、カドミウムまたはベリリウムから選ばれるアクセプターを総量で $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くなく、酸素濃度の全アクセプター濃度に対する比が0.5~1.2である。

この場合、好ましくは、高抵抗（半絶縁性）材料として本発明の窒化物は、抵抗率が 1×10^5 、好ましくは 1×10^6 、より好ましくは 1×10^9 より高い。

【0026】

本発明の特に好ましい具体例では、本発明の窒化物は、化学量論的窒化ガリウムGaNである。 20

【0027】

ここでガリウム含有窒化物は少なくともガリウム原子と窒素原子からなる構造を有する化学化合物である。それゆえ少なくとも二成分化合物GaN、三成分化合物AlGaN、InGaN及び四成分化合物、AlInGaN、好ましくはドーピングレベルより高いレベルでガリウムを実質的に含む。この化合物の構造におけるガリウムに対する他の元素の組成は結晶技術のアンモニアアルカリ性質を阻害しない範囲で変化させることができる。

【0028】

ガリウム含有フィードストックとはガリウム含有窒化物またはその前駆物質である。フィードストックとして金属ガリウム、フラックス法、HNP法または、HVPE法で得られるGaN、超臨界アンモニア含有溶媒での反応の結果として金属ガリウムから得られる多結晶GaNが挙げられる。 30

【0029】

ミネラライザーは超臨界アンモニア含有溶媒中でアルカリ金属の位置またはそれ以上のイオンを与える物質で、フィードストック（及びガリウム含有窒化物）の溶解をサポートするものである。

【0030】

超臨界アンモニア含有溶媒は一またはそれ以上のアルカリ金属イオンを含む少なくともアンモニアからなる超臨界溶媒であって、ガリウム含有窒化物の溶解を助けるイオンを含む。超臨界アンモニア含有溶媒はまたアンモニアの誘導体及び/またはそれらの混合物、特にヒドラジンを含む。 40

【発明を実施するための形態】

【0031】

実施例1：ドープされたGaNの製造（Ca:NH₃ = 0.0005、Mg: NH₃ = 0.000005、Na:NH₃ = 0.04）

容積600の高圧オートクレーブ内の、溶解ゾーンにフィードストックとして多結晶GaN10.7.8g（約1.3モル）、Ca0.22g（5.6ミリモル）、Mg1.3mg（0.05ミリモル）を配置し、純度4Nの金属ナトリウム10.34g（約449ミリモル）をオートクレーブ中に導入した。

シードとして、HVPE法又は超臨界アンモニア含有溶液からの晶出によって得られる、C軸に垂直に配向した単結晶、約25mm（1インチ）径で、約500μm厚の単結晶18枚をオー 50

トクレープ中の晶出ゾーンに配置した。

その後オートクレープをアンモニア(5N)191g(約11.2モル)で満たし、閉鎖して炉セットに導入した。

溶解ゾーンは450まで約0.5/minの速度で加熱され、この時晶出ゾーンは加熱されなかった。溶解ゾーンが所定の温度450に達した後、即ちプロセス開始15時間後、晶出ゾーンの温度は約170であった。この温度分布をオートクレープ内で4日間維持した。この時、溶液に一部ガリウムが保有され、未溶解のガリウムの多結晶GaNへの完全な転換が生じた。その後、晶出ゾーン中の温度を約0.1/minの速度で550まで上昇させ、溶解ゾーンの温度は変化なく維持された。オートクレープ内の圧力は約410MPaであった。この温度分布の結果、オートクレープ内に滞留が発生し、上部溶解ゾーンから下部晶出ゾーンは化学輸送が起こり、そこでシード上に堆積した。得られる温度分布(即ち溶解ゾーン450、晶出ゾーン550)が次の56日間(プロセス終期)まで維持された。

プロセスの結果、フィードストック(即ち多結晶GaN)の溶解ゾーンでの一部溶解とシード上での単結晶窒化ガリウムの成長、約1.75mm(単結晶のC軸方向の測定)が起こった。このプロセスにより、自由電子濃度 $4.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $2 \times 10^{-2} \text{ cm}$ のn型導電性の材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $9.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg濃度 $9.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0032】

実施例2: ドープされたGaNの製造(Ca:NH3 = 0.005、Mg: NH3 = 0.000005、K:NH3 = 0.08)

容積9300の高圧オートクレープ内の、溶解ゾーンにフィードストックとして多結晶GaN1.3kg(約16.3モル)、Ca 37.6g(940ミリモル)、Mg 23mg(0.9ミリモル)を配置し、純度4Nの金属カリウム588g(約15モル)をオートクレープ中に導入した。

シードとして、HVPE法又は超臨界アンモニア含有溶液からの結晶によって得られる、単結晶C軸に垂直に配向し、直径約50mm(2インチ)で、約1500μm厚の単結晶60枚をオートクレープ中の晶出ゾーンに配置した。

その後オートクレープをアンモニア(5N)3.2kg(約188モル)で満たし、閉鎖して炉セットに導入した。

溶解ゾーンは550まで約0.5/minの速度で加熱され、この時晶出ゾーンは加熱されなかった。溶解ゾーンが所定の温度450に達した後、即ちプロセス開始15時間後、晶出ゾーンの温度は約170であった。この温度分布をオートクレープ内で4日間維持した。この時、溶液に一部ガリウムが保有され、未溶解のガリウムの多結晶GaNへの完全な転換が生じた。その後、晶出ゾーン中の温度を約0.1/minの速度で550まで上昇させ、溶解ゾーンの温度は変化なく維持された。オートクレープ内の圧力は約410MPaであった。この温度分布の結果、オートクレープ内に滞留が発生し、上部溶解ゾーンから下部晶出ゾーンへの窒化ガリウムの化学輸送が起こり、そこでシード上に堆積した。得られる温度分布(即ち溶解ゾーン450、晶出ゾーン550)が次の56日間(プロセス終期)まで維持された。

プロセスの結果、フィードストック(即ち多結晶GaN)の溶解ゾーンでの一部溶解とシード上での単結晶窒化ガリウムの成長、約1.8mm(単結晶のC軸方向の測定)が起こった。このプロセスにより、自由電子濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $5 \times 10^{-2} \text{ cm}$ のn型導電性の材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、濃度 $9.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0033】

実施例3: ドープされたGaNの製造(Ca:NH3 = 0.05、Mg: NH3 = 0.000005、Na:NH3 = 0.08)

個体基板として金属Ga 1.1kg(約16.3モル)、Ca 376g(9.4モル)、Mg 23mg(0.9モル)金属Na345g(15モル)を使用した以外は実施例2と同様に行った。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.6mm(単結晶のC軸方向の測定)の厚みが得られた。このプロセスにより、抵抗率 $8 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 、自由電子濃度 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のn型導電性の材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度

10

20

30

40

50

$1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Ca濃度の増加に伴い酸素濃度が飽和した)、Mg濃度 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0034】

実施例4：ドープされたGaNの製造 (Ca:NH₃ = 0.005、Mg: NH₃ = 0.00002、Na:NH₃ = 0.04)

個体基板として金属Ga 89.8g (1.29モル)、Ca 2.25g (56.2ミリモル)、Mg 5.4m g (約0.22mモル) Na 10.4g (0.45モル) を使用した以外は実施例1と同様に行つた。プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.73mm (単結晶のC軸方向の測定) の厚みが得られた。このプロセスにより、抵抗率 10^6 cm 以上の高抵抗材料が得られた。二次イオン質量分析法 (SIMS) の測定では酸素濃度 $8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg濃度 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 10 であった。

【0035】

実施例5：ドープされたGaNの製造 (Ca:NH₃ = 0.005、Mg: NH₃ = 0.00005、Na:NH₃ = 0.04)

個体基板として金属Ga 89.8g (約1.29モル)、Ca 2.25g (56.2モル)、Mg 13mg (約0.56mモル) Na 10.4g (0.45モル) を使用した以外は実施例1と同様に行つた。プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.79mm (単結晶のC軸方向の測定) の厚みが得られた。このプロセスにより、自由ホール濃度 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $2 \times 10^1 \text{ cm}$ 、のp型導電性の材料が得られた。二次イオン質量分析法 (SIMS) の測定では酸素濃度 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg濃度 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 20 であった。

【0036】

実施例6：ドープされたGaNの製造 (Ca:NH₃ = 0.005、Mg: NH₃ = 0.0002、K:NH₃ = 0.12)

個体基板として多結晶GaN 107.8g (1.3モル)、Ca 2.25g (56.2モル)、Mg 0.05g (約2.25mモル) K 52.7g (1.3モル) を使用した以外は実施例1と同様に行つた。プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.7mm (単結晶のC軸方向の測定) の厚みが得られた。このプロセスにより、キャリア (自由ホール) 濃度 $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $7 \times 10^1 \text{ cm}$ 、のp型導電性の材料が得られた。二次イオン質量分析法 (SIMS) の測定では酸素濃度 $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg濃度 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 20 であった。

【0037】

実施例7：ドープされたGaNの製造 (Gd:NH₃ = 0.001、Mg: NH₃ = 0.000005、Na:NH₃ = 0.04)

個体基板として金属Ga 89.8g (約1.29モル)、Gd 1.8g (11.2ミリモル)、Mg 1.3mg (約0.56mモル)、Na 10.3g (0.45モル) を使用した以外は実施例1と同様に行つた。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.9mm (単結晶のC軸方向の測定) の厚みが得られた。このプロセスにより、自由電子濃度 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $6 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 、のn型導電性の材料が得られた。二次イオン質量分析法 (SIMS) の測定では酸素濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg濃度 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 20 であった。

【0038】

実施例8：ドープされたGaNの製造 (Gd:NH₃ = 0.001、Mg: NH₃ = 0.00002、K:NH₃ = 0.08)

個体基板として多結晶GaN 107.8g (1.3モル)、Gd 1.8g (11.2ミリモル)、Mg 5mg (約0.22ミリモル) K 35.2g (0.9モル) を使用した以外は実施例1と同様に行つた。プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.6mm (単結晶のC軸方向の測定) の厚みが得られた。

このプロセスにより抵抗率 $1 \times 10^6 \text{ cm}$ 以上、の高抵抗材料が得られた。二次イオン質量分析法 (SIMS) の測定では酸素濃度 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 40 であった。

【0039】

実施例9：ドープされたGaNの製造 (Gd:NH₃ = 0.0075、Ca: NH₃ = 0.0025、Mg:NH₃ = 0.0015、Zn: NH₃ = 0.00005、K:NH₃ = 0.12)

個体基板として多結晶GaN 107.8g (1.3モル)、Gd 13.2g (84.3ミリモル)、Ca 1.1g (50

約28.1ミリモル)、Mg 41mg(約1.7ミリモル)Zn 36mg(0.56ミリモル)K 52.7g(1.35モル)を使用した以外は実施例1と同様に行った。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.65mm(単結晶のC軸方向の測定)の厚みが得られた。このプロセスにより、抵抗率 1.5×10^1 cm以上、キャリア(自由ホール) $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のp型材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg濃度 $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn濃度 $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0040】

実施例10:ドープされたGaNの製造(Gd:NH₃=0.001、Zn:NH₃=0.000005、Na:NH₃=0.04)

個体基板として金属Ga 1.1kg(16.3モル)、Gd 29.5g(188ミリモル)、Zn 61mg(約0.9ミリモル)Na 173g(7.5モル)を使用した以外は実施例2と同様に行った。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.72mm(単結晶のC軸方向の測定)の厚みが得られた。このプロセスにより、自由電子濃度 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 3×10^{-2} cm、のn型材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn濃度 $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0041】

実施例11:ドープされたGaNの製造(Gd:NH₃=0.0075、Y:NH₃=0.0025、Zn:NH₃=0.0002、K:NH₃=0.04)

個体基板として多結晶GaN 107.8g(1.3モル)、Gd 13.2g(約84.3ミリモル)、Y 2.5g(約28.1ミリモル)Zn 14mg(0.22ミリモル)K 17.6g(0.45ミリモル)を使用した以外は実施例1と同様に行った。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.8mm(単結晶のC軸方向の測定)の厚みが得られた。このプロセスにより、抵抗率 8×10^{-2} cm、自由電子 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のn型材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn濃度 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0042】

実施例12:ドープされたGaNの製造(Gd:NH₃=0.001、Zn:NH₃=0.00005、Na:NH₃=0.08)

個体基板として金属Ga 89.8g(1.3モル)、Gd 1.8g(11.2ミリモル)、Zn 36mg(約0.5ミリモル)Na 20.6g(0.9モル)を使用した以外は実施例1と同様に行った。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.76mm(単結晶のC軸方向の測定)の厚みが得られた。このプロセスにより、抵抗率 10^6 cm以上の高抵抗材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $9.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0043】

実施例13:ドープされたGaNの製造(Gd:NH₃=0.001、Zn:NH₃=0.0002、Na:NH₃=0.08)

個体基板として多結晶GaN 107.8g(1.3モル)、Gd 1.8g(11.2ミリモル)、Zn 0.14g(約2.2ミリモル)Na 20.6g(0.9モル)を使用した以外は実施例1と同様に行った。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.68mm(単結晶のC軸方向の測定)の厚みが得られた。このプロセスにより、キャリア(自由ホール) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 2×10^2 cm、のp型材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn濃度 $4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0044】

実施例14:ドープされたGaNの製造(Y:NH₃=0.01、Zn:NH₃=0.000005、K:NH₃=0.04)

個体基板として金属Ga 1.1kg(16.3モル)、Y 167g(1.9モル)、Zn 60mg(0.9ミリモル)K 294g(7.5モル)を使用した以外は実施例2と同様に行った。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.8mm(単結晶のC軸方向の測定)の厚みが得られた。このプロセスにより、抵抗率 8×10^{-2} cm、自由電子 $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

10

20

30

40

50

のn型材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn濃度 $2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0045】

実施例15：ドープされたGaNの製造(Y: NH₃ = 0.01、Zn:NH₃ = 0.000005、Na: NH₃ = 0.08)

個体基板として金属Ga 89.8g(1.3モル)、Y 10g(112ミリモル)、Zn 36mg(0.56ミリモル)Na 20.7g(0.9モル)を使用した以外は実施例1と同様に行った。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.7mm(単結晶のC軸方向の測定)の厚みが得られた。このプロセスにより、抵抗率 10^6 cm 以上の高抵抗材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $3.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn濃度 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。10

【0046】

実施例16：ドープされたGaNの製造(Y: NH₃ = 0.01、Zn:NH₃ = 0.00015、Mg:NH₃ = 0.0005、K:NH₃ = 0.12)

個体基板として金属Ga 89.8g(1.3モル)、Y 10g(112ミリモル)、Zn 0.11g(1.7ミリモル)Mg 14mg(0.56ミリモル)K 52.7gを使用した以外は、実施例1と同様に行った。

プロセスの結果、各シード上に単結晶窒化ガリウム層約1.75mm(単結晶のC軸方向の測定)の厚みが得られた。このプロセスにより、抵抗率 $3 \times 10^1 \text{ cm}$ 以上、キャリア(自由ホール) $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のp型材料が得られた。二次イオン質量分析法(SIMS)の測定では酸素濃度 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn濃度 $5.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg濃度 $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2014/055876						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C30B7/105 C30B29/406 C30B7/10 C30B29/40 ADD.								
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) C30B								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched								
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2011/220912 A1 (D EVELYN MARK P [US]) 15 September 2011 (2011-09-15) abstract; claims 1-5,16-20 paragraphs [0002], [0012] - paragraph [0016] paragraph [0020] - paragraph [0024] paragraph [0026] ----- A WO 2010/017232 A1 (SORAA INC [US]; D EVELYN MARK P [US]) 11 February 2010 (2010-02-11) paragraph [0017] - paragraph [0017]; claims 39-45,49; figure 1b ----- -/-</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2011/220912 A1 (D EVELYN MARK P [US]) 15 September 2011 (2011-09-15) abstract; claims 1-5,16-20 paragraphs [0002], [0012] - paragraph [0016] paragraph [0020] - paragraph [0024] paragraph [0026] ----- A WO 2010/017232 A1 (SORAA INC [US]; D EVELYN MARK P [US]) 11 February 2010 (2010-02-11) paragraph [0017] - paragraph [0017]; claims 39-45,49; figure 1b ----- -/-	1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	US 2011/220912 A1 (D EVELYN MARK P [US]) 15 September 2011 (2011-09-15) abstract; claims 1-5,16-20 paragraphs [0002], [0012] - paragraph [0016] paragraph [0020] - paragraph [0024] paragraph [0026] ----- A WO 2010/017232 A1 (SORAA INC [US]; D EVELYN MARK P [US]) 11 February 2010 (2010-02-11) paragraph [0017] - paragraph [0017]; claims 39-45,49; figure 1b ----- -/-	1-20						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 27 June 2014		Date of mailing of the international search report 17/07/2014						
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Aliouane, Nadir						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/055876

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 2004/061923 A1 (GEN ELECTRIC [US]; D EVELYN MARK PHILLIP [US]; PARK DONG-SIL [US]; LEB) 22 July 2004 (2004-07-22) page 23 - page 24 page 48, paragraph 3 - page 48, paragraph 3; claims 1,6,9,16-20; figure 21 page 46, paragraph 2 - page 46, paragraph 2 -----	1-20
A	BUGUO WANG, DAVID WEYBURN, QING SUN-PADUANO, STACY SWIDER, MICHAEL SUSCAVAGE AND DAVID BLISS: "Structural and optical properties of GaN crystals grown by the ammonothermal technique", PHYSICA STATUS SOLIDI (C), vol. 8, no. 7-8, 9 June 2011 (2011-06-09), pages 2127-2129, XP002726237, DOI: 10.1002/pssc.201001055 page 2127, column 2 - page 2128, column 1 -----	1-17
A	US 2013/108537 A1 (MIKAWA YUTAKA [JP] ET AL) 2 May 2013 (2013-05-02) abstract; table 1 -----	1-20
A	DIRK EHRENTRAUT ET AL: "The Ammonothermal Crystal Growth of Gallium Nitride A Technique on the Up Rise", PROCEEDINGS OF THE IEEE, vol. 98, no. 7, 6 July 2010 (2010-07-06), pages 1316-1323, XP011297473, IEEE, NEW YORK, US ISSN: 0018-9219 page 1320, column 02 - page 1320, column 02; figure 6; table 1 -----	1-20
A	EP 2 267 197 A1 (AMMONO SP ZOO [PL]) 29 December 2010 (2010-12-29) cited in the application abstract paragraph [0013] - paragraph [0015] paragraph [0053] - paragraph [0054] -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/055876

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2011220912	A1	15-09-2011	CN	102191552 A		21-09-2011
			JP	2011230998 A		17-11-2011
			US	2011220912 A1		15-09-2011
WO 2010017232	A1	11-02-2010	CN	102144052 A		03-08-2011
			JP	2011530471 A		22-12-2011
			WO	2010017232 A1		11-02-2010
WO 2004061923	A1	22-07-2004	AU	2003299899 A1		29-07-2004
			EP	1579486 A1		28-09-2005
			JP	5159023 B2		06-03-2013
			JP	2006513122 A		20-04-2006
			JP	2013067556 A		18-04-2013
			KR	20050087871 A		31-08-2005
			KR	20120101078 A		12-09-2012
			WO	2004061923 A1		22-07-2004
US 2013108537	A1	02-05-2013	US	2013108537 A1		02-05-2013
			WO	2013062042 A1		02-05-2013
EP 2267197	A1	29-12-2010	CN	101988213 A		23-03-2011
			EP	2267197 A1		29-12-2010
			JP	2011016714 A		27-01-2011
			KR	20100138846 A		31-12-2010
			US	2010327292 A1		30-12-2010

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,H,R,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

F ターム(参考) 4G077 AA02 AB01 AB06 BE15 CB04 EA01 EB01 EB06 EG25 EH07
KA01 KA03 KA09 KA11