

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/100146

発行日 平成21年7月23日(2009.7.23)

(43) 国際公開日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C30B 29/16 (2006.01)</b>	C30B 29/16	4G077
<b>C30B 19/04 (2006.01)</b>	C30B 19/04	5F053
<b>H01L 21/208 (2006.01)</b>	H01L 21/208	D

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

出願番号 特願2008-502886 (P2008-502886)	(71) 出願人 000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2007/054380	
(22) 国際出願日 平成19年2月28日(2007.2.28)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-55590 (P2006-55590)	(74) 代理人 100092783 弁理士 小林 浩
(32) 優先日 平成18年3月1日(2006.3.1)	(74) 代理人 100095360 弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100104282 弁理士 鈴木 康仁
	(74) 代理人 100110663 弁理士 杉山 共永
	(72) 発明者 関和 秀幸 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

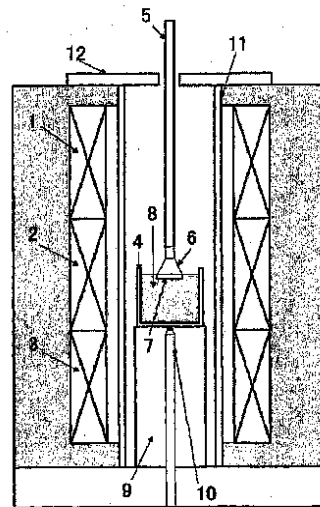
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液相成長法によるZnO単結晶の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、溶質であるZnOと、溶媒であるPbF<sub>2</sub>及びPbO、又はPbO及びBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合して融解させた後、種結晶又は基板を当該融液に直接接触させることにより、ZnO単結晶を種結晶上あるいは基板上に成長させることを特徴とする液相成長法によるZnO単結晶の製造方法である。

本発明は、転位、欠陥、着色等が少ない高品質なZnO単結晶を液相成長法で製造する方法を提供するものである。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

溶質であるZnOと、溶媒であるPbF<sub>2</sub>およびPbOを混合して融解させた後、得られた融液に、種結晶または基板を直接接触させることにより、ZnO単結晶を種結晶上または基板上に成長させることを特徴とする液相成長法によるZnO単結晶の製造方法。

## 【請求項2】

前記ZnOと溶媒であるPbF<sub>2</sub>およびPbOの混合比が溶質：溶媒 = 2 ~ 20 mol% : 98 ~ 80 mol%であり、溶媒であるPbF<sub>2</sub>とPbOの混合比がPbF<sub>2</sub> : PbO = 20 ~ 80 mol% : 80 ~ 20 mol%である請求項1記載のZnO単結晶の製造方法。

10

## 【請求項3】

溶質であるZnOと、溶媒であるPbOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合して融解させた後、得られた融液に、種結晶または基板を直接接触させることにより、ZnO単結晶を種結晶上または基板上に成長させることを特徴とする液相成長法によるZnO単結晶の製造方法。

## 【請求項4】

前記ZnOと溶媒であるPbOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比が溶質：溶媒 = 5 ~ 30 mol% : 95 ~ 70 mol%であり、溶媒であるPbOとBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比がPbO : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.1 ~ 95 mol% : 99.9 ~ 5 mol%である請求項3記載のZnO単結晶の製造方法。

20

## 【請求項5】

前記ZnO単結晶が少量の異種元素を含む請求項1から4のいずれかに記載のZnO単結晶の製造方法。

## 【請求項6】

前記少量の異種元素が、1 mol%以下の異種元素である請求項5に記載のZnO単結晶の製造方法。

## 【請求項7】

異種元素が、Li、Na、K、Cs、Rb、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、N、P、As、Sb、Bi、B、Al、Ga、In、Tl、F、Cl、Br、I、Mn、Fe、Co、Ni、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wおよびランタノイド元素からなる群より選択される1種または2種以上である請求項5または6記載のZnO単結晶の製造方法。

30

## 【請求項8】

溶質であるZnOを溶媒に融解させた後、得られた融液に、種結晶または基板を直接接触させることにより、ZnO単結晶を種結晶上または基板上に成長させる液相成長法において、非Al系の炉材で構成される成長炉を用いてZnO単結晶を成長させることを特徴とするZnO単結晶の製造方法。

## 【請求項9】

前記非Al系の炉材がMgOおよび/または石英である請求項8記載のZnO単結晶の製造方法。

## 【請求項10】

前記成長炉が、るつぼを載置するためのるつぼ台、該るつぼ台の外周を取り囲むように設けられた炉心管、該炉心管の上部に設けられ、炉内の開閉を行う炉蓋、及びるつぼの引き上げを行うための引上軸を備え、これらの部材が、それぞれ独立に、MgOまたは石英によって作製されている請求項8記載のZnO単結晶の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液相エピタキシャル法（LPE法）、フラックス法、トップ・シーデット・ソリューション・グロース法（TSSG法）および溶液引上法によるZnO単結晶薄膜またはバルク単結晶を製造する方法に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

ZnOは、バリスタ、ガスセンサー、日焼け止め等に用いられてきたが、最近その光学特性や圧電特性から発光素子、圧電素子および透明電極等への応用が図られ、注目を集めている。特に、ZnOがGaNと同様に直接遷移型の3.3~3.4 eVのバンドギャップを有していることから、青色から紫外域に至る短波長の光を発光する発光素子用半導体に対する用途および応用に対する研究開発が盛んとなっている。ZnOをこれらの用途に適用および発展させていくためには、品質の優れたZnOの製造方法を確立させることが重要となる。

従来、ZnO、特にZnO単結晶を育成する方法としては、大別して気相成長法と液相成長法が用いられてきた。気相成長法としては、化学気相輸送法（特開2004-131301号公報参照）、分子線エピタキシーや有機金属気相成長法（特開2004-84001号公報参照）、昇華法（特開平5-70286号公報参照）等が用いられてきたが、転移、欠陥等が多く、結晶品質が不十分であった。

また、基板上に酸化物または弗化物の単結晶薄膜を気相成長法で製造する方法が開示されている（特開平4-367588号公報参照）。同法では、「酸化物および弗化物の何れかの化合物の単結晶を結晶基板上エピタキシャル成長する方法において、融剤のメルトに該化合物を溶かした溶液を、大気圧下るつぼ中に保持し、該溶液を蒸発しかつ該溶剤の成分は蒸発しない温度に保ち、該溶液から蒸発した該化合物の蒸気を、該溶液上に保持され該溶液よりも低温に保たれた該結晶基板の表面に凝固させ、該化合物の単結晶とすることを特徴とするエピタキシャル結晶の製造法と前記融剤が、一酸化鉛、弗化鉛、酸化ホウ素および酸化バナジウムのうちの一又は二以上を主たる物質として含むことを特徴とする酸化亜鉛のエピタキシャル成長の製造方法」が開示されている。

さらに、実施例では、結晶成分として酸化亜鉛、融剤として酸化ホウ素および一酸化鉛を用いて、酸化亜鉛のみを定常的に蒸発させて、酸化亜鉛をサファイヤ基板上にエピタキシャル成長した例が開示されている。しかしながら、同法では気相成長法であるため、結晶品質が低いという問題点を抱えている。

一方、液相成長法では、原理的に熱平衡で結晶育成が進行するため、気相成長法より高品質な結晶を製造しやすい利点を有する。しかしながら、ZnOは融点が1975程度と高温である上、蒸発しやすいことから、シリコン単結晶等で採用されているチョクラスキー法での育成は困難であった。そのため、目的物質を適当な溶媒に溶解し、その混合溶液を降温し過飽和状態とし、目的物質を融液から成長させる静置徐冷法、水熱合成法、フラックス法、フローティングゾーン法、TSSG法および溶液引上法等が用いられてきた。

溶液成長法でZnO単結晶を育成する場合、ZnOを溶解できる溶媒が必要となる。溶媒としては、PbF<sub>2</sub>、PbO、高温高圧水、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>等が用いられている。以下に、前記溶媒の問題点を説明する。

静置徐冷法を用い、PbF<sub>2</sub>溶媒を用いてZnO単結晶を育成する方法が開示されている（J. W. Nielson and E. F. Dearborn J. Phys. Chem. 64, (1960) 1762参照）。この文献に記載のPbF<sub>2</sub>-ZnO相図を図1に示す。PbF<sub>2</sub>とZnOは共晶系を形成し、共晶組成はZnOが8.8%でこのときの共晶温度は約730程度となる。ZnO濃度8.8mol%近傍では、PbOも析出するので、少なくともZnO濃度10mol%程度が必要となる。10mol%以上のZnOを溶解させるには、770以上の温度が必要となる。ところで、安定的にかつ再現性よく単結晶育成法を確立するためには、溶媒と溶質が均一に混ざり合うように溶液を融点より100-200程度高い温度で保持することが一般となっている。PbF<sub>2</sub>溶媒を870-970程度で保持すると、PbF<sub>2</sub>の一部が蒸発し、ZnOとの組成が変動するため、安定的なZnO単結晶育成が困難である。また、蒸発したPbF<sub>2</sub>が炉材と反応し、炉材の使用回数が減る上、有害なPb化合物が揮散するため、育成炉を密閉構造にする必要がある等製造コストを押し上げる要因になっていた。

10

20

30

40

50

PbO溶媒も、PbF<sub>2</sub>溶媒と同様、蒸気圧が高い欠点を有する。図2に、PbOとZnOの相図を示す(M. P. Bauleke, K. O. McDowell, J. Am. Ceram. Soc. 46 [5] 243 (1963) 参照)。ZnOのみが析出する約12mol%程度以上のZnOを溶解させるには、861以上の温度が必要となる。安定的かつ再現性よく単結晶育成法を確立するためには、溶媒と溶質が均一に混ざり合うように960から1060程度で保持しなければならない。PbO溶媒を960-1060程度で保持すると、PbOの一部が蒸発し、ZnOとの組成が変動するため、安定的なZnO単結晶育成が困難である。また、蒸発したPbOが炉材と反応し、炉材の使用回数が減る上、有害なPb化合物が揮散するため、育成炉を密閉構造にする必要がある等製造コストを押し上げる要因になっていた。

10

高温高压水を溶媒とした水熱合成法では、比較的高品質なZnO単結晶が得られるが、10mm角程度の大きさの結晶を得るのに2週間程度掛かり、成長速度が遅いという問題点を抱えていた(関口、宮下ら 日本結晶成長学会誌26(4)(1999)39)。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び/またはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>溶媒を用いて溶液引上法や溶媒移動帯溶融法によるZnO単結晶の育成法が開示されている(特開2002-193698号公報、特開2003-2790号公報、K. Oka and H. Shibata J. Cryst. Growth 237-239(2002)509参照)。同法によれば、ZnO単結晶を種結晶あるいは基板上に育成することは可能であるが、着色等があり結晶性の面であまり高いと言えない。

上述したようにPbF<sub>2</sub>あるいはPbO溶媒では蒸気圧が高く、安定的かつ低コストでZnO単結晶を育成することが困難である。高温高压水を用いた水熱合成法では10mm角程度の結晶を得るのに2週間と長時間を要する。また、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び/またはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>溶媒を用いた溶液引上法や溶媒移動帯溶融法では、結晶品質が低いという問題点があった。

20

一方、PbF<sub>2</sub>溶媒を用いると、成長したZnO単結晶内に多くのフッ素(F)原子が混入する問題点があった。特に半導体結晶の電気的な性質は、その構造に対して敏感であり、不純物も構造の乱れのひとつである。半導体の有用性は、添加する不純物の種類と濃度によって、電気的特性が大きく変化することであり、不純物の制御が非常に重要になってくる。ZnOにおいてはO原子をフッ素などのVII族原子で置換するあるいはZn原子をホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどのIII族原子で置換することによりn型伝導性を付与することができる。また、O原子を窒素などのV族原子で置換するあるいはZn原子をリチウムなどのI族原子で置換することによりp型伝導性を付与することができる。しかし、上述した方法ではフッ素が多く成長した単結晶内に混入し、n型伝導性を有するが制御が困難となる、あるいはp型化を阻害するという問題点があった。

30

更に、製造炉を構成する炉材からのZnO薄膜へのAl不純物混入が多いという問題点もあった。このように従来製造炉を用いた場合には、Alが多く成長した単結晶内に混入し、n型伝導性を有するが制御が困難となる、あるいはp型化を阻害するという問題点があった。

【発明の開示】

【0003】

40

本発明の目的は、転移、欠陥、着色等が少ない高品質なZnO単結晶を液相成長法で製造する方法を提供することである。

また、本発明の別の目的は、フッ素不純物の混入を低減した高品質なZnO単結晶を液相成長法で製造する方法を提供することである。

更に、本発明の別の目的は、Al不純物の混入を低減した高品質なZnO単結晶を液相成長法で製造する方法を提供することである。

本発明の第一の実施形態は、ZnOと、溶媒であるPbF<sub>2</sub>およびPbOを混合して融解させた後、得られた融液に種結晶または基板を直接接触させる、温度降下を行い、過飽和となって融液中に析出するZnOを、種結晶または基板上に成長させる液相成長法によるZnO単結晶の製造方法である。

50

この実施形態によれば、溶媒の蒸発が抑制されるため、組成変動が少なく安定な結晶育成が行える上、炉材消耗が抑制でき育成炉が密閉系でなくてもよくなるため、低コストでの製造が可能となる。また、結晶成長法が溶液成長法であるため、転移や欠陥が少ない高品質なZnO単結晶を製造することができる。この実施形態で得られたZnO単結晶は、無色透明で結晶性が高く、今後発展が見込まれるZnOを用いた電子材料及びデバイスに利用できる。

本発明の第二の実施形態は、ZnOと、溶媒であるPbOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合して融解させた後、得られた融液に種結晶または基板を直接接触させる、温度降下を行い、過飽和となって融液中に析出するZnOを、種結晶または基板上に成長させる液相成長法によるZnO単結晶の製造方法である。

この実施形態によれば、結晶成長法が液相成長法であり、ZnO結晶内へ取込まれづらいイオン半径の大きい元素で構成される融剤であるPbOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いることにより、結晶内への不純物の混入が少ない高品質なZnO単結晶を製造することができる。特に、フッ素不純物の混入を低減した高品質なZnO単結晶を製造することができる。この実施形態で得られたZnO単結晶は、無色透明で結晶性が高く、今後発展が見込まれるZnOを用いた半導体材料、電子材料及びデバイスに利用できる。

本発明の第三の実施形態は、溶質であるZnOを溶媒に融解させた後、得られた融液に種結晶または基板を直接接触させる、温度降下を行い、過飽和となって融液中に析出するZnOを、種結晶または基板上に成長させる液相成長法において、非Al系の炉材で構成される成長炉を用いたZnO単結晶の製造方法である。

この実施形態によれば、結晶成長法が液相成長法であるため、転移、欠陥、着色が少ない高品質なZnO単結晶を製造することができる上、n型伝導性を有するが制御が困難となる、あるいはp型化を阻害するn型不純物であるAlの濃度を少なくできる。

尚、本願明細書においては、「溶質」なる用語は、溶液を作る際に溶媒に溶かす物質をいい、この「溶媒」なる用語は、溶液を作る際に溶かす物質の媒体となる物質をいう。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0004】

第1図は、PbF<sub>2</sub>-ZnOの相図である。

第2図は、PbO-ZnOの相図である。

第3図は、PbF<sub>2</sub>-PbOの相図である。

第4図は、PbF<sub>2</sub>-PbO混合体を融点+200 に1hr保持したときの重量減少度合いを示す図である。

第5図は、本発明で用いたZnO単結晶製造装置の概略図である。

第6図は、実施例1で得られたZnO微結晶のSEM写真である。

第7図は、実施例2で得られたZnO単結晶膜の(002)面のX線ロックアップカーブを示す図である。

第8図は、実施例3で得られたZnO単結晶膜の(002)面のX線ロックアップカーブを示す図である。

第9図は、本発明の第三の実施形態で好ましく使用されるZnO単結晶製造装置の概略図である。

第10図は、PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相図である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0005】

以下、本発明の第一の実施形態の原理について説明する。

図3は、PbF<sub>2</sub>-PbOの相図である(参考文献 C. Sandonni Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., 23 [Ser. 5, Pt. 1] 962-964 (1914))。PbF<sub>2</sub>とPbOは共晶系を形成し、両者を混合することで融点を下げることができる。PbF<sub>2</sub>にPbOを混合し、PbF<sub>2</sub>濃度が約0.01~約86mol%の範囲で、PbF<sub>2</sub>+PbO混合体の融点をPbF<sub>2</sub>単独あるいはPbO単独融点以下にすることができる。このことは、即ち前

10

20

30

40

50

記  $PbF_2$  濃度範囲における  $PbF_2$  または  $PbO$  の蒸発量は、 $PbF_2$  あるいは  $PbO$  単独と比較して抑制することができることを示している。

本発明者らは鋭意検討の結果、図4の結果を得た。図4は、 $PbF_2$  と  $PbO$  を任意の割合で混合、その混合体を融点 + 200 で1hr保持したときの重量減少度合いをTG-DTAで測定した結果である。図を見ると明らかなように、 $PbF_2 : PbO$  が100 : 0 ~ 90 : 10 および 10 : 90 ~ 0 : 100 の範囲では、溶媒成分が全て揮散している。この結果は、 $PbF_2$  および  $PbO$  の蒸気圧が高いことを示している。しかしながら、両者を混合すると、 $PbF_2 : PbO$  が80 : 20 ~ 20 : 80 の範囲では、 $PbF_2 + PbO$  の混合体の蒸発量が減少している。以上の結果から、溶媒である  $PbO$  と  $PbF_2$  の混合比が好ましくは  $PbO : PbF_2 = 20 \sim 80 \text{ mol} \% : 80 \sim 20 \text{ mol} \%$  であるとき、更に好ましくは、40 : 60 ~ 60 : 40 のとき、溶媒である  $PbF_2 + PbO$  の蒸発量を抑制でき、その結果、溶質濃度の変動が少なくなり、溶液成長法での  $ZnO$  単結晶薄膜/バルクを安定に成長できる上、炉材消耗が抑制でき育成炉が密閉系でなくてもよくなることで、低コストで  $ZnO$  単結晶を育成できる本発明に至った。

本発明者らは更なる鋭意検討の結果、溶質である  $ZnO$  と溶媒である  $PbF_2$  および  $PbO$  の混合比が好ましくは溶質 : 溶媒 = 2 ~ 20 mol % : 98 ~ 80 mol % であり、より好ましくは溶質が5 ~ 10 mol % のとき、溶媒成分の揮散を抑制しながら、 $ZnO$  単結晶薄膜/バルクを育成できることを見出した。溶質濃度が5 mol % 以下では、実効的成長速度が遅く、10 mol % 以上では、溶質成分を溶解させる温度が高くなり、溶媒蒸発量が多くなることがある。

次に、本発明の第二の実施形態の原理について説明する。

図10は、 $PbO - Bi_2O_3$  の相図である(参考文献 Temperature / combination phase diagram of the system  $Bi_2O_3 - PbO$  J. Am. Chem. Soc., 64 [3] 182 - 184 1981)。 $PbO$  と  $Bi_2O_3$  は共晶系を形成し、両者を混合することで融点を下げることができる。 $PbO$  に  $Bi_2O_3$  を混合し、 $PbO$  濃度が約0.1 ~ 約95 mol % の範囲で、 $PbO + Bi_2O_3$  混合体の融点を  $PbO$  単独あるいは  $Bi_2O_3$  単独融点以下にすることができる。このことは、即ち前記  $PbO$  濃度範囲における  $PbO$  または  $Bi_2O_3$  の蒸発量は、 $PbO$  あるいは  $Bi_2O_3$  単独と比較して抑制することができることを示している。

溶媒組成としては、 $PbO : Bi_2O_3 = 0.1 \sim 95 \text{ mol} \% : 99.9 \sim 5 \text{ mol} \%$  が好ましい。より好ましくは、 $PbO : Bi_2O_3 = 30 \sim 90 \text{ mol} \% : 70 \sim 10 \text{ mol} \%$  であり、特に好ましくは、 $PbO : Bi_2O_3 = 60 \sim 80 \text{ mol} \% : 40 \sim 20 \text{ mol} \%$  である。 $PbO$  もしくは  $Bi_2O_3$  単独溶媒では、液相成長温度が高くなるので、上記のような混合比を有する  $PbO + Bi_2O_3$  混合溶媒が好適である。

溶質である  $ZnO$  と溶媒である  $PbO$  および  $Bi_2O_3$  の混合比は、溶質 : 溶媒 = 5 ~ 30 mol % : 95 ~ 70 mol % であることが好ましい。より好ましくは、溶質濃度が、5 mol % 以上10 mol % 以下である。溶質濃度が、5 mol % 未満では成長速度が遅く、10 mol % を超えると成長温度が高くなることがある。

本発明の第一及び第二の実施形態において、 $ZnO$  溶解度や  $PbF_2 + PbO$  蒸発量あるいは  $PbO + Bi_2O_3$  蒸発量が大きく変化しない範囲で、液相成長温度の制御、溶媒粘性の調整および異種元素ドーピングを目的として、溶媒に第三成分を1種または2種以上添加することができる。例えば、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$  などが挙げられる。また、本発明の第一の実施形態の溶媒に、第三成分として  $Bi_2O_3$  を添加してもよい。

本発明の第一及び第二の実施形態において、 $ZnO$  は、異種元素をドーピングすることでその特性を発現・変化させることができる。 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Cs$ 、 $Rb$ 、 $Be$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Cu$ 、 $Ag$ 、 $N$ 、 $P$ 、 $As$ 、 $Sb$ 、 $Bi$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Tl$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$  やランタノイド元素等が  $ZnO$  に対して20 mol % 以下、好ましく

10

20

30

40

50

は10mol%以下、より好ましくは1mol%以下混合され、p型半導体、n型半導体、磁性半導体、導電率の制御、パリスタ応用、電界発光素子応用等がある。

本発明の第一及び第二の実施形態において、種結晶や基板としては、ZnOと同類の結晶構造を持ち、成長薄膜と基板が反応しないものであればよく、格子定数が近いものが好適に用いられる。例えば、サファイヤ、LiGaO<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、ZnOなどが挙げられる。本発明における目的単結晶がZnOであることを考慮すると、種結晶や基板と成長結晶の格子整合度が高いZnOが最適である。

本発明におけるZnO単結晶成長法としては、液相エピタキシャル法(LPE法)、フランクス法、TSSG法および溶液引上法等を用いることができるが、特に、発光素子等への応用を考慮すると、機能別層構造を形成しやすいZnO基板を用いた液相ホモエピタキシャル成長法が好適である。

10

以下、本発明の第三の実施形態の原理について説明する。

図5に一般的なLPE成長炉(従来例)を示す。LPE成長炉内には、原料を溶融し融液として収容する白金つぼ4が、ムライト製(アルミナ+シリカ)のつぼ台9の上に載置されている。白金つぼ4の外側において側方には、白金つぼ4内の原料を加熱して溶融する3段の側部ヒーター(上段ヒーター1、中央部ヒーター2、下段ヒーター3)が設けられている。ヒーターは、それらの出力が独立に制御され、融液に対する加熱量が独立して調整される。ヒーターと製造炉の内壁との間にムライト製の炉心管11が、炉心管11上部にはムライト製の炉蓋12が設けられている。白金つぼ4の上方には引上げ機構が設けられている。引上げ機構にアルミナ製の引上軸5が固定され、その先端には、基板ホルダー6とホルダーで固定された種結晶または基板7が設けられている。引上軸5上部には、軸を回転させる機構が設けられている。

20

LPE炉を構成する部材において、上記つぼ台9、炉心管11、引上軸5及び炉蓋12にはアルミナやムライトが専ら使用されてきた。LPE成長温度や原料溶解温度である700-1100の温度域では、アルミナやムライト炉材からAl成分が揮発し、溶媒内に溶解して、これがZnO単結晶薄膜内に混入していると考えられる。本発明者等は鋭意検討の結果、LPE炉を構成する炉材を非Al系材料にすることで、LPE成長ZnO単結晶薄膜へのAl不純物混入を低減することができる本発明に至った。

非Al系炉材としては、ZnO炉材が最適であるが、市販されていないことを考慮すると、ZnO薄膜に混入してもキャリアとして働かない材料としてMgOが好適である。また、アルミナ+シリカで構成されるムライト製炉材を使用してもLPE膜中のSi不純物濃度が増えないSIMS分析結果を考慮すると、石英炉材も好適である。その他には、カルシヤ、シリカ、ZrO<sub>2</sub>およびジルコン(ZrO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>)、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等も利用可能である。

30

以上より、本発明の好ましい実施形態は、非Al系の炉材としてMgOおよび/または石英から構成される成長炉を用いてZnO単結晶を成長させるZnO単結晶の製造方法である。更に、成長炉が、つぼを載置するためのつぼ台、該つぼ台の外周を取り囲むように設けられた炉心管、該炉心管の上部に設けられ、炉内の開閉を行う炉蓋、及び種結晶または基板を上下させるための引上軸を備え、これらの部材が、それぞれ独立に、MgOまたは石英によって作製されている態様も好ましい。

40

本発明の第三の実施形態において、溶質であるZnOを溶解する溶媒としては、PbF<sub>2</sub>、PbO、高温高压水、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>等が挙げられるが、溶媒揮発量の抑制やLPE温度の低減の観点からPbO+PbF<sub>2</sub>やPbO+Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の共晶系溶媒が好適である。また、ZnO溶解度が大きく変化しない範囲で、液相成長温度の制御、溶媒粘性の調整および異種元素ドーピングを目的として、溶媒に第三成分を1種または2種以上添加することができる。例えば、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaOなどが挙げられる。

本発明の第三の実施形態において使用される種結晶または基板は、上記本発明の第一及び第二の実施形態で説明したものが好ましく使用される。

本発明の第三の実施形態において、溶質濃度としては、溶媒としてPbO+PbF<sub>2</sub>を

50

用いる場合、溶質濃度2 mol %以上20 mol %以下が好適で、5 mol %以上10 mol %以下がより好ましい。5 mol %未満では成長速度が遅く、10 mol %を超えると成長温度が高くなることがある。また、溶媒としてPbO + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いる場合、5 mol %以上30 mol %以下が好適で、5 mol %以上10 mol %以下がさらに好ましい。5 mol %未満では成長速度が遅く、10 mol %を超えると成長温度が高くなることがある。

本発明の第三の実施形態において、ZnOは、異種元素をドーピングすることでその特性を発現・変化させることができる。Li、Na、K、Cs、Rb、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、N、P、As、Sb、Bi、B、Al、Ga、In、Tl、F、Cl、Br、I、Mn、Fe、Co、Ni、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wやランタノイド元素等がZnOに対して20 mol %以下、好ましくは10 mol %以下、より好ましくは1 mol %以下混合され、p型半導体、n型半導体、磁性半導体、導電率の制御、パリスタ応用、電界発光素子応用等がある。n型-ZnO単結晶薄膜を製造する場合は、Alをドーブしても可能であるが、Al濃度を制御することを考慮すると、Al源はドーブ量で制御すべきで、成長炉内からの混入は避けた方が好ましい。

10

本発明の実施の形態をまとめると以下ようになる。

(1) 溶質であるZnOと、溶媒であるPbF<sub>2</sub>およびPbOを混合して融解させた後、得られた融液に、種結晶または基板を直接接触させることにより、ZnO単結晶を種結晶上または基板上に成長させることを特徴とする液相成長法によるZnO単結晶の製造方法である。

20

(2) 前記ZnOと溶媒であるPbF<sub>2</sub>およびPbOの混合比が溶質：溶媒 = 2 ~ 20 mol % : 98 ~ 80 mol %であり、溶媒であるPbF<sub>2</sub>とPbOの混合比がPbF<sub>2</sub> : PbO = 20 ~ 80 mol % : 80 ~ 20 mol %である前記(1)記載のZnO単結晶の製造方法である。

(3) 溶質であるZnOと、溶媒であるPbOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合して融解させた後、得られた融液に、種結晶または基板を直接接触させることにより、ZnO単結晶を種結晶上または基板上に成長させることを特徴とする液相成長法によるZnO単結晶の製造方法である。

(4) 前記ZnOと溶媒であるPbOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比が溶質：溶媒 = 5 ~ 30 mol % : 95 ~ 70 mol %であり、溶媒であるPbOとBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比がPbO : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.1 ~ 95 mol % : 99.9 ~ 5 mol %である前記(3)記載のZnO単結晶の製造方法である。

30

(5) 前記ZnO単結晶が少量の異種元素を含む前記(1)から(4)のいずれかに記載のZnO単結晶の製造方法である。

(6) 前記少量の異種元素が、1 mol %以下の異種元素である前記(5)に記載のZnO単結晶の製造方法である。

(7) 異種元素が、Li、Na、K、Cs、Rb、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、N、P、As、Sb、Bi、B、Al、Ga、In、Tl、F、Cl、Br、I、Mn、Fe、Co、Ni、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wおよびランタノイド元素からなる群より選択される1種または2種以上である前記(5)または(6)記載のZnO単結晶の製造方法である。

40

(8) 溶質であるZnOを溶媒に融解させた後、得られた融液に、種結晶または基板を直接接触させることにより、ZnO単結晶を種結晶上または基板上に成長させる液相成長法において、非Al系の炉材で構成される成長炉を用いてZnO単結晶を成長させることを特徴とするZnO単結晶の製造方法である。

(9) 前記非Al系の炉材がMgOおよび/または石英である前記(8)記載のZnO単結晶の製造方法である。

(10) 前記成長炉が、るつぼを載置するためのるつぼ台、該るつぼ台の外周を取り囲むように設けられた炉心管、該炉心管の上部に設けられ、炉内の開閉を行う炉蓋、及び種結晶または基板の引き上げを行うための引上軸を備え、これらの部材が、それぞれ独立に、

50



MgOまたは石英によって作製されている前記(8)記載のZnO単結晶の製造方法である。

#### 【実施例】

##### 【0006】

以下、本発明の一実施態様に係わるZnO単結晶の育成法としてZnO基板単結晶上にZnO薄膜を製膜する方法について説明する。本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

溶媒としてPbF<sub>2</sub>およびPbOを用いる本発明の一実施形態を実施例1~5に、その比較例を比較例1に記す。

ここで用いた炉の構成図を図5に示す。

10

単結晶製造炉内には原料を溶融し融液として収容する白金るつぼ4がるつぼ台9の上に設けられている。白金るつぼ4の外側にあつて側方には、白金るつぼ4内の原料を加熱して溶融する3段の側部ヒーター(上段ヒーター1、中央部ヒーター2、下段ヒーター3)が設けられている。ヒーターは、それらの出力が独立に制御され、融液に対する加熱量が独立して調整される。ヒーターと製造炉の内壁との間には、炉心管11が設けられ、炉心管11の上部には炉内の開閉を行う炉蓋12が設けられている。白金るつぼ4の上方には引上げ機構が設けられている。引上げ機構にはアルミナ製の引上軸5が固定され、その先端には、基板ホルダー6とホルダーで固定された種結晶または基板7が設けられている。アルミナ製の引上軸5上部には、引上軸5を回転させる機構が設けられている。白金るつぼ4の下方には、るつぼ内の原料を溶融するための熱電対10が設けられている。

20

白金るつぼ内の原料を溶融するため、原料が溶融するまで製造炉を昇温する。好ましくは650~1000まで、更に好ましくは700から900に昇温し、2-3時間静置して原料融液を安定化させる。このとき、3段ヒーターにオフセットを掛け、融液表面よりるつぼ底が数度高くなるよう調節する。好ましくは、-100 H1オフセット0、0 H3オフセット100、さらに好ましくは、-50 H1オフセット0、0 H3オフセット50。るつぼ底温度が700~900の種付け温度になるよう調節し、融液の温度が安定化した後、種結晶または種結晶基板を5~120rpmで回転させながら、引上軸を下降させることで種結晶または種結晶基板を融液表面に接液する。種結晶または種結晶基板を融液になじませた後、温度一定または、0.025~1.0/hで温度降下を開始し、種結晶または種結晶基板面に目的とするZnO単結晶薄膜/バルクを成長させる。成長時も種結晶または種結晶基板は引上軸の回転によって5~300rpmで回転しており、一定時間間隔ごとに逆回転させる。30分から24時間程度結晶成長させた後、種結晶または種結晶基板を融液から切り離し、引上軸を200~300rpm程度の高速で回転させることで、融液成分を分離させる。その後、室温まで1-24時間かけて冷却して目的のZnO単結晶薄膜/バルクを得る。

30

#### 実施例1

ZnO単結晶をTSSG法で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnO、PbF<sub>2</sub>およびPbOをそれぞれ、50.56g、922.58gおよび754.87g仕込んだ。このときの溶質であるZnOの濃度は約8mol%で、溶媒であるPbF<sub>2</sub>:PbOは、約47.3mol%:52.7mol%となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約1000で溶解させた。その後、同温度で3時間保持後、るつぼ底温度が900になるまで降温してから、種結晶として白金ブロックを接液し、アルミナ製の引上軸を60rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は5分おきに反転させた。同温度で12時間保持して、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離れた。無色透明のZnO単結晶の微結晶を白金ブロック先端に得た。微結晶のSEM写真を図6に示す。図からも明らかのように、板状あるいは六角柱状のZnO単結晶が成長していることが確認できる。育成中の溶媒蒸発量は約10wt%であった。

40

#### 実施例2

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitax

50

ial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnO、PbF<sub>2</sub>およびPbOをそれぞれ、32.24g、922.58gおよび839.88g仕込んだ。このときの溶質であるZnOの濃度は約5mol%で、溶媒であるPbF<sub>2</sub>:PbOは、約50.0mol%:50.0mol%となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約940で溶解させた。その後、同温度で3時間保持後、るつぼ底温度が約835になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10mm×10mm×0.5mmのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を60rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は5分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、200rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約18μm/hrであった。得られた膜の(002)面のロックンクカーブ測定結果を図8に示す。ロックンクカーブ半値幅は、約31arcsecで、結晶性は良好であった。育成中の溶媒蒸発量は約5wt%であった。

10

#### 実施例3

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnO、PbF<sub>2</sub>およびPbOをそれぞれ、12.50g、922.58gおよび839.88g仕込んだ。このときの溶質であるZnOの濃度は約2mol%で、溶媒であるPbF<sub>2</sub>:PbOは、約50.0mol%:50.0mol%となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約830で溶解させた。その後、同温度で3時間保持後、るつぼ底温度が725になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10mm×10mm×0.5mmのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を60rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は5分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、200rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約13μm/hrであった。ロックンクカーブ半値幅は、約20arcsecで、結晶性は良好であった。育成中の溶媒蒸発量は約2wt%であった。

20

#### 実施例4

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnO、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、PbF<sub>2</sub>およびPbOをそれぞれ、32.24g、0.13g、922.58gおよび839.88g仕込んだ。このときの溶質であるZnO濃度は約5mol%で、ZnO:Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は99.56mol%:0.44mol%、溶媒であるPbF<sub>2</sub>:PbOは、約50.0mol%:50.0mol%となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約930で溶解させた。その後、同温度で3時間保持後、るつぼ底温度が826になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10mm×10mm×0.5mmのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を60rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は5分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、200rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約10μm/hrであった。得られた膜の(002)面のロックンクカーブ半値幅は、約35arcsecで、結晶性は良好であった。育成中の溶媒蒸発量は約3wt%であった。

30

40

#### 実施例5

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnO、PbF<sub>2</sub>、PbOおよびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ、32.24g、768.51g、699.62gおよび87.49gを仕込んだ。このときの溶質であるZnOの

50

濃度は約5 mol%で、溶媒であるPbF<sub>2</sub> : PbO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、約41.65 mol% : 41.65 mol% : 16.70 mol%となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約920で溶解させた。その後、同温度で3時間保持後、るつぼ底温度が815になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10 mm × 10 mm × 0.5 mm tのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を60 rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は5分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、200 rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約15 μm/hrであった。ロッキングカーブ半値幅は、約25 arc secで、結晶性は良好であった。育成中の溶媒蒸発量は約3 wt%であった。

10

#### 比較例 1

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)で作製した。内径75 mm、高さ75 mm h、厚さ1 mmの白金るつぼに、原料としてZnOおよびPbF<sub>2</sub>をそれぞれ、64.60 gおよび1751.76 g仕込んだ。このときの溶質であるZnOの濃度は約10 mol%で、溶媒はPbF<sub>2</sub>が100 mol%となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約870で溶解させた。その後、同温度で3時間保持後、るつぼ底温度が約765になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10 mm × 10 mm × 0.5 mm tのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を60 rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は5分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、200 rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。得られたZnO単結晶膜を顕微鏡観察したところ、LPE膜以外に針状結晶が多数析出していることが判明した。これは、溶媒が蒸発することで溶質濃度が増加し、基板以外で自然核発生した結晶が基板に付着したことが原因と考えられる。育成中の溶媒蒸発量は約25 wt%であった。

20

#### 【表 1】

表 1

	育成法	ZnO濃度	ドーピング		溶媒組成(mol%)			溶解温度	種付け温度	成長速度	溶媒揮散量
		mol%	化合物	mol%(ZnOに対して)	PbF <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	°C	°C	μm/hr	wt%
実施例1	TSSG	8	-	-	47.30	52.70	-	1000	900	-	10
実施例2	LPE	5	-	-	50.00	50.00	-	940	835	18	5
実施例3	LPE	2	-	-	50.00	50.00	-	830	725	13	2
実施例4	LPE	5	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.44	50.00	50.00	-	930	828	10	3
実施例5	LPE	5	-	-	41.85	41.85	16.70	920	815	15	3
比較例1	LPE	10	-	-	100.0	0.0	-	870	765	-	25

30

以上のように、溶質であるZnOと、溶媒であるPbF<sub>2</sub>およびPbOを混合して融解させた後、得られた融液に種結晶または基板を直接接触させることにより、ZnO単結晶を種結晶上あるいは基板上に液相成長法で製造できる。同法によれば、溶媒の蒸発が抑制されるため、組成変動が少なく安定な結晶育成が行える上、炉材消耗が抑制でき育成炉が密閉系でなくてもよくなるため、低コストでの製造が可能となる。また、結晶成長法が溶液成長法であるため、転移や欠陥が少ない高品質なZnO単結晶を製造することができる。本発明で得られたZnO単結晶は、無色透明で結晶性が高く、今後発展が見込まれるZnOを用いた電子材料及びデバイスに利用できる。

40

溶媒としてPbOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いる本発明の一実施形態を実施例6~10に、その比較例を比較例2および3に記す。

ここで用いた炉は、実施例1~5で用いたものと同じであるが、温度などの諸条件が若干異なる部分もあるので以下に説明する。

Ptるつぼ内の原料を溶融するため、原料が溶融するまで製造炉を昇温する。好ましく

50

は 800 ~ 1100 まで昇温し、1 - 3 時間 Pt 攪拌冶具で攪拌を行い原料融液を均一に溶解する。このとき、3 段ヒーターにオフセットを掛け、融液表面よりるつぼ底が数度高くなるよう調節する。好ましくは、-100 H1 オフセット 0、0 H3 オフセット 100、さらに好ましくは、-50 H1 オフセット 0、0 H3 オフセット 50。るつぼ底温度が 800 ~ 1060 の種付け温度になるよう調節し、融液の温度が安定化した後、種結晶または種結晶基板を 5 ~ 120 rpm で回転させながら、引上軸を下降させることで種結晶または種結晶基板を融液表面に接液する。種結晶または種結晶基板を融液になじませた後、温度一定または、0.025 ~ 1.0 / hr で温度降下を開始し、種結晶または種結晶基板面に目的とする ZnO 単結晶薄膜 / バルクを成長させる。成長時も種結晶または種結晶基板は引上軸の回転によって 5 ~ 300 rpm で回転しており、一定時間間隔ごとに逆回転させる。30 分から 24 時間程度結晶成長させた後、種結晶または種結晶基板を融液から切り離し、引上軸を 200 - 300 rpm 程度の高速で回転させることで、融液成分を分離させる。その後、室温まで 1 - 24 時間かけて冷却して目的の ZnO 単結晶薄膜を得る。

10

#### 参考例 1

実施例 2 と同様の方法により、無色透明の ZnO 単結晶薄膜を得た。これを参考例 1 とした。得られた膜の (002) 面のロッキングカーブ半値幅は、約 31 arc sec で、結晶性は良好であった。ダイナミック SIMS による不純物分析を表 2 に示す。

#### 実施例 6

ZnO 単結晶を液相エピタキシャル成長法 (Liquid phase epitaxial) で作製した。内径 75 mm、高さ 75 mmh、厚さ 1 mm の白金るつぼに、原料として ZnO、PbO、および Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ、63.63 g、1511.39 g および 123.61 g 仕込んだ。このときの溶質である ZnO の濃度は 10 mol % で、PbO : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 96.23 mol % : 3.77 mol % となる。原料を仕込んだるつぼを図 5 に示す炉に設置し、るつぼ底温度約 1100 で 1 時間保持し Pt 攪拌冶具で攪拌し溶解させた。その後、るつぼ底温度が約 1055 になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成した C 面方位でサイズが 10 mm x 10 mm x 0.5 mm t の ZnO 単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を 30 rpm で回転させながら同温度で 6 時間成長させた。このとき、軸回転方向は 2 分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、100 rpm で軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明の ZnO 単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約 30 μm / hr であった。得られた膜の (002) 面のロッキングカーブ半値幅は、約 31 arc sec で、結晶性は良好であった。ダイナミック SIMS による不純物分析を表 2 に示す。参考例 11 に較べ F (フッ素) の強度が大きく低減している。

20

30

#### 実施例 7

ZnO 単結晶を液相エピタキシャル成長法 (Liquid phase epitaxial) で作製した。内径 75 mm、高さ 75 mmh、厚さ 1 mm の白金るつぼに、原料として ZnO、PbO、および Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ、60.52 g、1363.72 g および 271.28 g 仕込んだ。このときの溶質である ZnO の濃度は 10 mol % で、PbO : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 91.30 mol % : 8.70 mol % となる。原料を仕込んだるつぼを図 5 に示す炉に設置し、るつぼ底温度約 1060 で 1 時間保持し Pt 攪拌冶具で攪拌し溶解させた。その後、るつぼ底温度が約 1013 になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成した C 面方位でサイズが 10 mm x 10 mm x 0.5 mm t の ZnO 単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を 30 rpm で回転させながら同温度で 6 時間成長させた。このとき、軸回転方向は 2 分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、100 rpm で軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明の ZnO 単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約 20 μm / hr であった。得られた膜の (002) 面のロッキングカーブ半値幅は、約 27 arc sec で、結晶性は良好であった。ダイナミック SIMS による不純物分析を表 2 に示す。参考例 1 に較べ F の強度が大きく低減している。

40

50

## 実施例 8

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnO、PbO、およびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ、55.55g、1128.39gおよび506.61g仕込んだ。このときの溶質であるZnOの濃度は10mol%で、PbO:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=82.30mol%:17.70mol%となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約1000で1時間保持しPt攪拌治具で攪拌し溶解させた。その後、るつぼ底温度が約955になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10mm×10mm×0.5mmのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を30rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は2分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、100rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約15μm/hrであった。得られた膜の(002)面のロックングカーブ半値幅は、約24arcsecで、結晶性は良好であった。ダイナミックSIMSによる不純物分析を表2に示す。参考例1に較べFの強度が大きく低減している。

10

## 実施例 9

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnO、PbO、およびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ、48.63g、800.61gおよび834.39g仕込んだ。このときの溶質であるZnOの濃度は10mol%で、PbO:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=66.70mol%:33.30mol%となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約950で1時間保持しPt攪拌治具で攪拌し溶解させた。その後、るつぼ底温度が約898になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10mm×10mm×0.5mmのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を30rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は2分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、100rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約2μm/hrであった。得られた膜の(002)面のロックングカーブ半値幅は、約21arcsecで、結晶性は良好であった。ダイナミックSIMSによる不純物分析を表2に示す。参考例1に較べFの強度が大きく低減している。

20

30

## 実施例 10

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnO、PbO、およびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ、32.94g、800.61gおよび834.39g仕込んだ。このときの溶質であるZnOの濃度は7mol%で、PbO:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=66.70mol%:33.30mol%となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約840で1時間保持しPt攪拌治具で攪拌し溶解させた。その後、るつぼ底温度が約786になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10mm×10mm×0.5mmのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を30rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は2分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、100rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約2μm/hrであった。得られた膜の(002)面のロックングカーブ半値幅は、約21arcsecで、結晶性は良好であった。ダイナミックSIMSによる不純物分析を表2に示す。参考例1に較べFの強度が大きく低減している。

40

## 比較例 2

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)

50

ial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnOおよびPbOをそれぞれ、31.38gおよび1635g仕込んだ。このときの溶質であるZnOの濃度は5mol%で、 $PbO : Bi_2O_3 = 100mol% : 0mol%$ となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約930で1時間保持しPt攪拌冶具で攪拌し溶解させた。その後、るつぼ底温度が約882になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10mm×10mm×0.5mmtのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を30rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は2分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、100rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約6 $\mu m/hr$ であった。得られた膜の(002)面のロッキングカーブ半値幅は、約48arcsecで、結晶性は良好であったが、実施例6~10よりも大きな値を示した。ダイナミックSIMSによる不純物分析を表2に示す。参考例1に較べるとFの強度が大きく低減しているが、実施例6~10よりはFの強度が大きかった。

10

### 比較例3

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnOおよび $Bi_2O_3$ をそれぞれ、95.19gおよび1635g仕込んだ。このときの溶質であるZnOの濃度は25mol%で、 $PbO : Bi_2O_3 = 0mol% : 100.0mol%$ となる。原料を仕込んだるつぼを図5に示す炉に設置し、るつぼ底温度約840で1時間保持しPt攪拌冶具で攪拌し溶解させた。その後、るつぼ底温度が約786になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成したC面方位でサイズが10mm×10mm×0.5mmtのZnO単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を30rpmで回転させながら同温度で6時間成長させた。このとき、軸回転方向は2分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、100rpmで軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明のZnO単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約30 $\mu m/hr$ であった。得られた膜の(002)面のロッキングカーブ半値幅は、約92arcsecで、結晶性は良好であったが、実施例6~10よりも大きな値を示した。ダイナミックSIMSによる不純物分析を表2に示す。参考例1に較べるとFの強度が大きく低減しているが、実施例6~10よりはFの強度が大きかった。

20

30

【表 2】

表 2

	PbO mol%	PbF <sub>2</sub> mol%	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol%	ZnO mol%	成長温度 °C	成長速度 μm/hr	ロックンブ 半値幅 (002)面 arcsec	SIMSによるF不純 物相対濃度 (Znカ ウント数を1とした 時のFのカウント数 比)
水熱合成 基板	—	—	—	—	—	—	20	$3.68 \times 10^{-5}$
参考例1	50	50	—	5.00	835	18	31	$4320 \times 10^{-5}$
実施例6	96.23	—	3.77	10.00	1055	30	31	$58.1 \times 10^{-5}$
実施例7	91.30	—	8.70	10.00	1013	20	27	$34.5 \times 10^{-5}$
実施例8	82.30	—	17.70	10.00	955	15	24	$22.3 \times 10^{-5}$
実施例9	66.70	—	33.30	10.00	898	2	21	$3.73 \times 10^{-5}$
実施例1 O	66.70	—	33.30	7.00	786	2	21	$3.59 \times 10^{-5}$
比較例2	100.00	—	0.00	5.00	882	6	48	$63.4 \times 10^{-5}$
比較例3	0.00	—	100.00	25.00	750	30	92	$61.1 \times 10^{-5}$

10

20

以上のように、溶質であるZnOと、溶媒であるPbOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合して融解させた後、得られた融液に基板を直接接触させることにより、ZnO単結晶薄膜を基板上に液相エピタキシャル成長法で製造できる。

上記実施例では、LPE法で作製したZnO単結晶薄膜の(002)面のX線ロックンブ半値幅は21~31arcsecで水熱合成基板と大差なく、高い結晶性を有することを示している。また、ダイナミックSIMSによるF不純物濃度は、PbOおよびPbF<sub>2</sub>共晶溶媒で成長した場合(参考例1)と比較して1/80から1/1000程度まで低減できた。本発明で得られたZnO単結晶は、転移、欠陥および着色が少なく、n型伝導性を有するが制御が困難となる、あるいはp型化を阻害するn型不純物であるFの濃度を低減できるので、今後発展が見込まれるZnOを用いた電子材料及びデバイスに利用できる。

30

40

次に、非Al系の炉材で構成されるLPE炉を用いてZnO単結晶を成長させる本発明の一実施形態を実施例11および12に記す。

ここで用いた炉の構成を図9に示す。温度などの諸条件は、実施例1~5と同様にすることができる。LPE成長炉内には原料を溶融し融液として収容するPtるつぼ4がMgO製のるつぼ台9'の上に設けられている。Ptるつぼ4の外側にあつて側方には、Ptるつぼ4内の原料を加熱して溶融する3段の側部ヒーター(上段ヒーター1、中央部ヒーター2、下段ヒーター3)が設けられている。ヒーターは、それらの出力が独立に制御され、融液に対する加熱量が独立して調整される。ヒーターと製造炉の内壁との間に石英製の炉心管11'が、炉心管11'上部にはMgO製の炉蓋12'が設けられている。Ptるつぼ4の上方には引上げ機構が設けられている。引上げ機構に石英製の引上軸5'が固定され、その先端には、基板ホルダー6とホルダーで固定された種結晶または基板7が設けられている。引上軸5'上部には、軸を回転させる機構が設けられている。

#### 実施例11

ZnO単結晶を液相エピタキシャル成長法(Liquid phase epitaxial)で作製した。内径75mm、高さ75mmh、厚さ1mmの白金るつぼに、原料としてZnO、PbF<sub>2</sub>およびPbOをそれぞれ、32.24g、922.58gおよ

50

び 839.88 g 仕込んだ。このときの溶質である ZnO の濃度は約 5 mol % で、溶媒である PbF<sub>2</sub> 対 PbO は、約 50.0 mol % 対 50.0 mol % となる。原料を仕込んだるつぼを図 9 に示す炉に設置し、るつぼ底温度約 940 で溶解させた。その後、同温度で 3 時間保持後、るつぼ底温度が約 835 になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成した C 面方位でサイズが 10 mm × 10 mm × 0.5 mm t の ZnO 単結晶基板を接液し、石英製の引上軸を 60 rpm で回転させながら同温度で 6 時間成長させた。このとき、軸回転方向は 5 分おきに反転させた。その後、石英製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、200 rpm で軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明の ZnO 単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約 18 μm / hr であった。得られた膜の (002) 面のロックンクカーブ半値幅は、約 31 arc sec で、結晶性は良好であった。Al 不純物濃度は、ダイナミック SIMS で評価した。その結果を表 3 に示す。

10

#### 実施例 12

ZnO 単結晶を液相エピタキシャル成長法 (Liquid phase epitaxial) で作製した。内径 75 mm、高さ 75 mm h、厚さ 1 mm の白金るつぼに、原料として ZnO、PbO および Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ、48.63 g、800.61 g および 834.39 g 仕込んだ。このときの溶質である ZnO の濃度は約 10 mol % で、溶媒である PbO 対 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、約 66.7 mol % 対 33.3 mol % となる。原料を仕込んだるつぼを図 9 に示す炉に設置し、るつぼ底温度約 950 で溶解させた。その後、同温度で 3 時間保持後、るつぼ底温度が 898 になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成した C 面方位でサイズが 10 mm × 10 mm × 0.5 mm t の ZnO 単結晶基板を接液し、石英製の引上軸を 60 rpm で回転させながら同温度で 6 時間成長させた。このとき、軸回転方向は 5 分おきに反転させた。その後、石英製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、200 rpm で軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明の ZnO 単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約 2 μm / hr であった。ロックンクカーブ半値幅は、約 21 arc sec で、結晶性は良好であった。Al 不純物濃度は、ダイナミック SIMS で評価した。その結果を表 3 に示す。

20

#### 参考例 2

図 5 に示す炉を用いて実施例 2 と同様の方法により、無色透明の ZnO 単結晶薄膜を得た。これを参考例 2 とした。このときの成長速度は、約 16 μm / hr であった。得られた膜の (002) 面のロックンクカーブ半値幅は、約 36 arc sec で、結晶性は良好であった。Al 不純物濃度は、ダイナミック SIMS で評価した。その結果を表 3 に示す。

30

#### 参考例 3

ZnO 単結晶を液相エピタキシャル成長法 (Liquid phase epitaxial) で作製した。内径 75 mm、高さ 75 mm h、厚さ 1 mm の白金るつぼに、原料として ZnO、PbO および Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ、4.63 g、800.61 g および 834.39 g 仕込んだ。このときの溶質である ZnO の濃度は約 10 mol % で、溶媒である PbO 対 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、約 66.7 mol % 対 33.3 mol % となる。原料を仕込んだるつぼを図 5 に示す炉に設置し、るつぼ底温度約 950 で溶解させた。その後、同温度で 3 時間保持後、るつぼ底温度が 898 になるまで降温してから、種結晶として水熱合成法で育成した C 面方位でサイズが 10 mm × 10 mm × 0.5 mm t の ZnO 単結晶基板を接液し、アルミナ製の引上軸を 60 rpm で回転させながら同温度で 6 時間成長させた。このとき、軸回転方向は 5 分おきに反転させた。その後、アルミナ製の引上軸を上昇させることで、融液から切り離し、200 rpm で軸を回転させることで、融液成分を振り切り、無色透明の ZnO 単結晶薄膜を得た。このときの成長速度は、約 3 μm / hr であった。ロックンクカーブ半値幅は、約 21 arc sec で、結晶性は良好であった。Al 不純物濃度は、ダイナミック SIMS で評価した。その結果を表 3 に示す。

40



【表 3】

表 3

	炉材	ZnO濃度	溶媒濃度(mol%)			LPE温度	成長速度	X線ロックアップカーブ半値幅	不純物濃度(SIMS)Zn=1としたときの規格化値	
		mol%	PbO	PbF <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	°C	μm/hr	(002)面/arcsec	Al	Si
	水熱合成基板	—	—	—	—	—	—	20	0.00006	0.00004
実施例 11	MgO+石英	5	50.0	50.0	0	835	18	31	0.00360	0.00001
実施例 12	MgO+石英	10	66.7	0	33.3	898	2	21	0.00400	0.00001
参考例 2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ムライト	5	50.0	50.0	0	835	16	36	0.04200	0.00001
参考例 3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ムライト	10	66.7	0	33.3	898	3	21	0.25000	0.00002

10

以上のように、溶質であるZnOを溶媒に融解させた後、得られた融液に基板を直接接触させることにより、ZnO単結晶薄膜を基板上に成長させる液相エピタキシャル成長法(LPE法)において、非Al系の炉材で構成されるLPE炉を用いてZnO単結晶を成長させることにより、Al不純物濃度の少ないZnO単結晶薄膜を基板上に製造することができる。

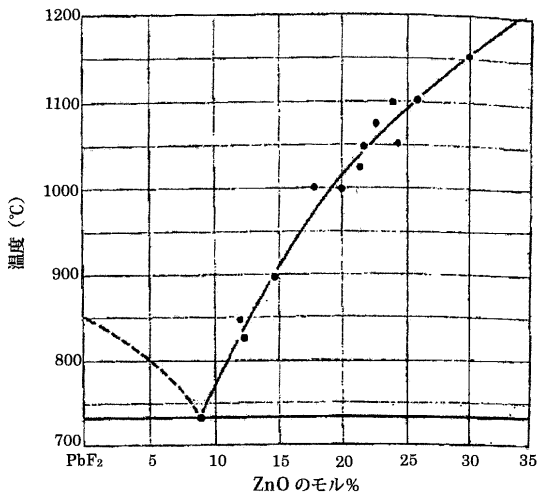
20

上記実施例では、LPE法で作製したZnO単結晶薄膜の(002)面のX線ロックアップカーブ半値幅は21~31arcsecで水熱合成基板と大差なく、高い結晶性を有することを示している。また、ダイナミックSIMSによるAl不純物濃度は、Al系炉材で構成したLPE炉で製造した場合(参考例2、参考例3)と比較して1/10から1/80程度まで低減できた。一方、Si不純物濃度は何れのLPE炉においても水熱合成基板と同程度の不純物濃度である。本発明で得られたZnO単結晶は、転移、欠陥および着色が少なく、n型伝導性を有するが制御が困難となる、あるいはp型化を阻害するn型不純物であるAlの濃度を低減できるので、今後発展が見込まれるZnOを用いた電子材料及びデバイスに利用できる。

30

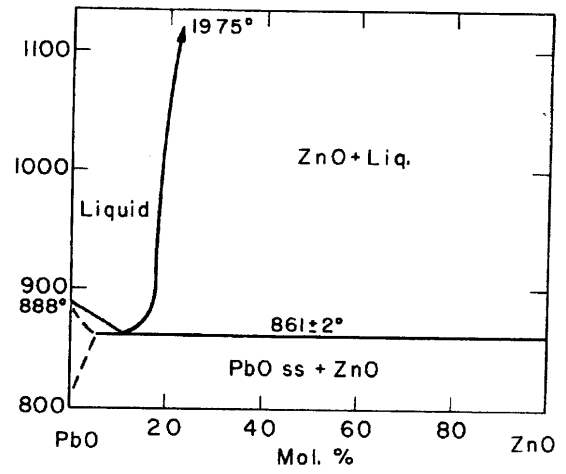
【 図 1 】

図 1



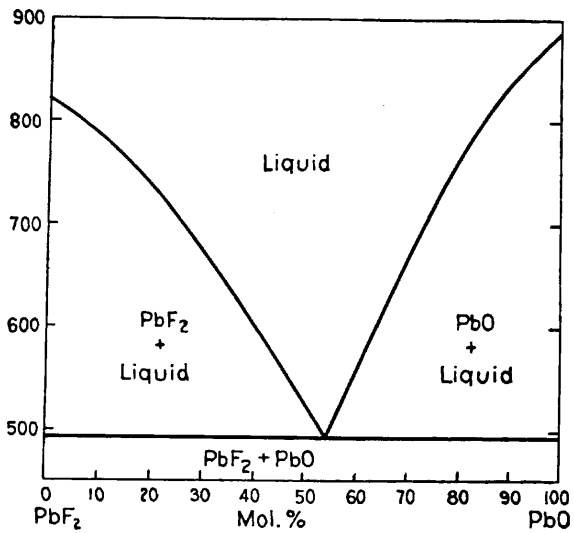
【 図 2 】

図 2



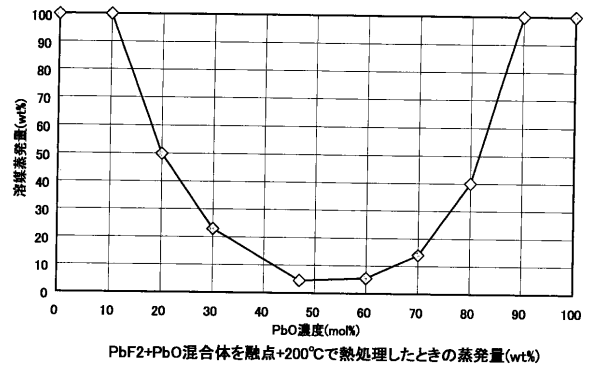
【 図 3 】

図 3



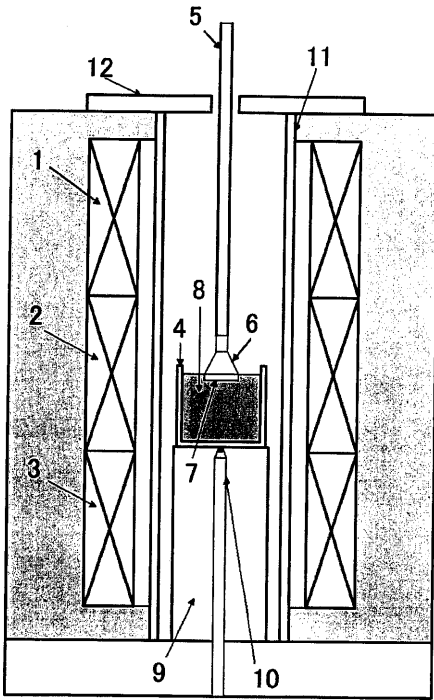
【 図 4 】

図 4



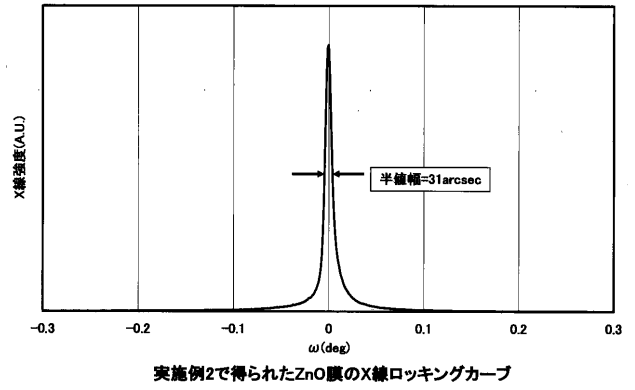
【 図 5 】

図 5



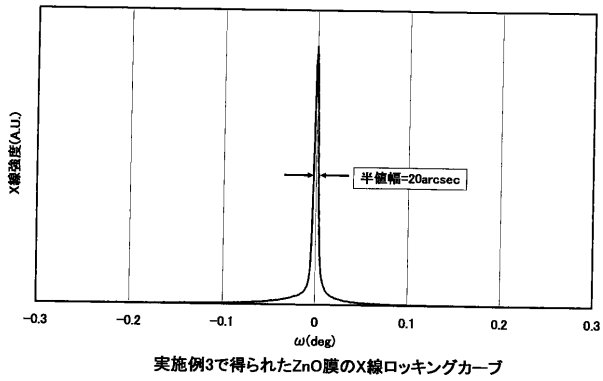
【 図 7 】

図 7



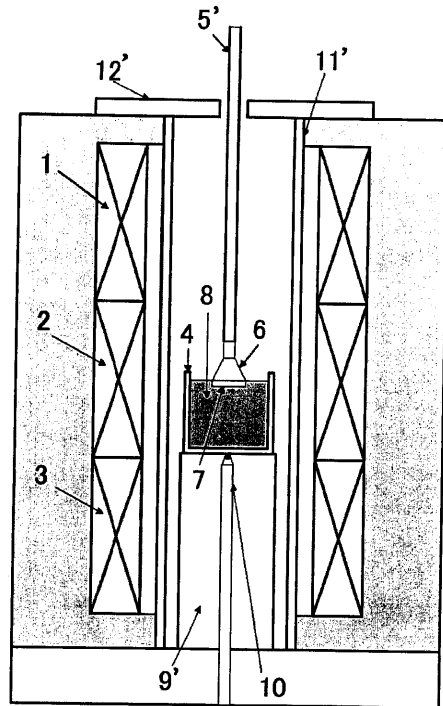
【 図 8 】

図 8



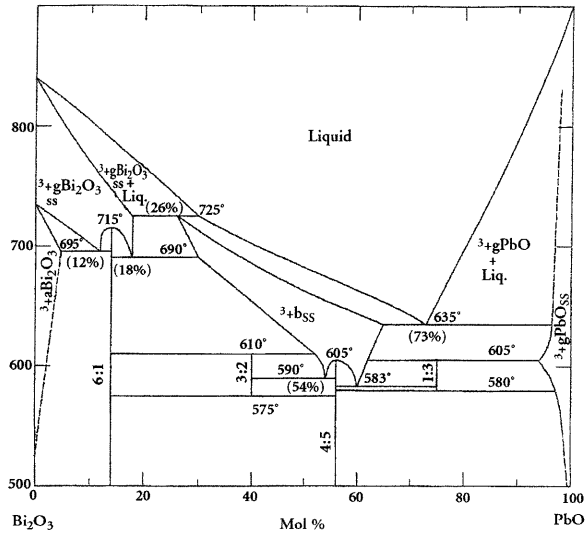
【 図 9 】

図 9



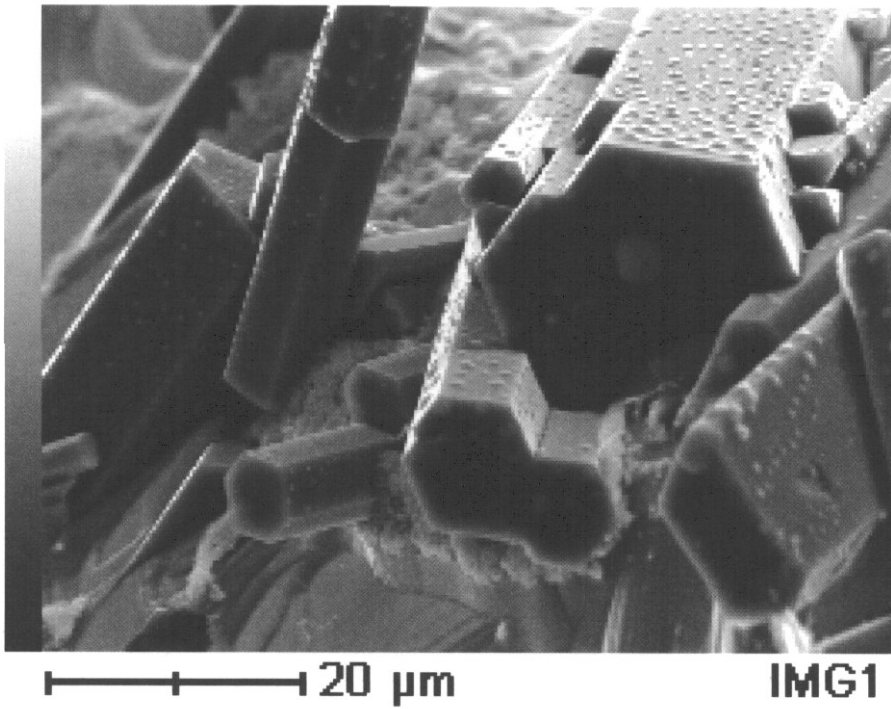
【 図 10 】

図 10



【 図 6 】

図 6



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/054380
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C30B29/16(2006.01)i, C30B19/02(2006.01)i, H01L21/368(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, C30B19/02, H01L21/368		
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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE, WPI, Science Direct, JSTPlus (JDream2)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Kunihiko OKA et al., Crystal growth of ZnO, Journal of Crystal Growth, April 2002, Vols.237-239, pp.509-513, Experimental method	1,2,5-10 3,4
Y	K. FISCHER et al., On the Preparation of ZnO Single Crystals, Crystal Research and Technology, 1981, Vol.16, No.6, pp.689-694, Experimental	1,2,5-7
Y	JP 2003-2790 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. Nos. [0006], [0010] & US 2002/0185055 A1 & EP 1266982 A2	5-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 10 April, 2007 (10.04.07)		Date of mailing of the international search report 24 April, 2007 (24.04.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054380

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 2000-16900 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2000 (18.01.00), Par. Nos. [0058] to [0060] (Family: none)	8-10
A	JP 2002-193698 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 10 July, 2002 (10.07.02), (Family: none)	1-10
A	JP 4-367588 A (Fujitsu Ltd.), 18 December, 1992 (18.12.92), (Family: none)	1-10
A	D.C. REYNOLDS et al., High-quality, melt-grown ZnO single crystals, Journal of Applied Physics, 2004.05.01, Vol.95, No.9, pp.4802-4805	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/054380									
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, C30B19/02(2006.01)i, H01L21/368(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, C30B19/02, H01L21/368											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007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) CAS ONLINE, WPI, Science Direct, JSTPlus(JDream2)											
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									
Y A	Kunihiko OKA et al., Crystal growth of ZnO, Journal of Crystal Growth, April 2002, Vols. 237-239, pp. 509-513, Experimental method	1, 2, 5-10 3, 4									
Y	K. FISCHER et al., On the Preparation of ZnO Single Crystals, Crystal Research and Technology, 1981, Vol. 16, No. 6, pp. 689-694, Experimental	1, 2, 5-7									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 10.04.2007		国際調査報告の発送日 24.04.2007									
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) 横山 敏志	4G 2927								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3416								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 5 4 3 8 0
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	JP 2003-2790 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.01.08, 特許請求の範囲, [0006], [0010] & US 2002/0185055 A1 & EP 1266982 A2	5-10
Y	JP 2000-16900 A (株式会社東芝) 2000.01.18, [0058]-[0060] (ファミリーなし)	8-10
A	JP 2002-193698 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.07.10 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 4-367588 A (富士通株式会社) 1992.12.18 (ファミリーなし)	1-10
A	D.C. REYNOLDS et al., High-quality, melt-grown ZnO single crystals, Journal of Applied Physics, 2004.05.01, Vol.95, No.9, pp.4802-4805	1-10



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 小林 純

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 宮本 美幸

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

Fターム(参考) 4G077 AA02 AB01 BB07 CG02 CG07 EB01 EC08 EG02 EG04 EG25  
HA02 HA05 HA11 QA04 QA12 QA26 QA27 QA52  
5F053 AA03 DD20 FF01 GG01 GG02 HH04 LL01

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。