

(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
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

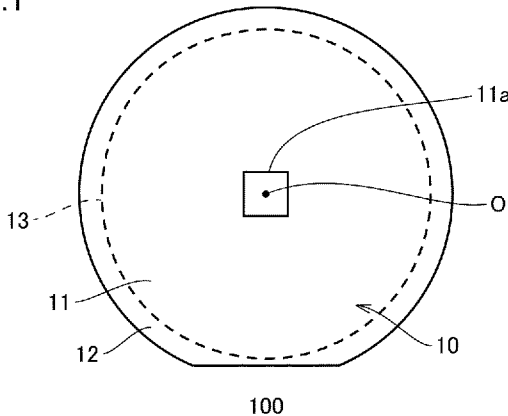
WO 2024/252542 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/16 (2006.01) C30B 11/06 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/021097
- (22) 国際出願日: 2023年6月7日(07.06.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 石川 幸雄 (ISHIKAWA, Yukio); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 谷崎 圭祐 (TANIZAKI, Keisuke); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 羽木良明 (HAGI, Yoshiaki); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: DIGALLIUM TRIOXIDE SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE, METHOD FOR PRODUCING DIGALLIUM TRIOXIDE SINGLE CRYSTAL, AND METHOD FOR PRODUCING DIGALLIUM TRIOXIDE SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 三酸化ニガリウム単結晶基板、三酸化ニガリウム単結晶の製造方法、および三酸化ニガリウム単結晶基板の製造方法

FIG.1



(57) Abstract: A digallium trioxide single crystal substrate having a circular main surface, wherein the diameter of the digallium trioxide single crystal substrate is 100 mm or more, the thickness of the digallium trioxide single crystal substrate is 600 μm or more, the digallium trioxide single crystal substrate comprises boron, and the concentration of boron is 4-200 mass ppm in glow discharge mass spectrometry.

(57) 要約: 三酸化ニガリウム単結晶基板は、円形状の主表面を有する三酸化ニガリウム単結晶基板であって、前記三酸化ニガリウム単結晶基板の直径は、100 mm以上であり、前記三酸化ニガリウム単結晶基板の厚みは、600 μm以上であり、前記三酸化ニガリウム単結晶基板は、ホウ素を含み、前記ホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において4質量ppm以上200質量ppm以下である。

WO 2024/252542 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

三酸化ニガリウム単結晶基板、三酸化ニガリウム単結晶の製造方法、および三酸化ニガリウム単結晶基板の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、三酸化ニガリウム単結晶基板、三酸化ニガリウム単結晶の製造方法、および三酸化ニガリウム単結晶基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特開2016-079080号公報（特許文献1）、特開2017-193466号公報（特許文献2）、特開2020-105069号公報（特許文献3）、特開2020-011899号公報（特許文献4）、および特開2020-059633号公報（特許文献5）は、白金ロジウム合金（以下、「Pt-Rh合金」とも記す）からなる坩堝、または白金イリジウム合金（以下、「Pt-Ir合金」とも記す）からなる坩堝もしくはダイを用い、縦型ポート法、またはEFG法（Edge-defined Film-fed Growth法）等によって三酸化ニガリウム単結晶（以下、「 Ga_2O_3 単結晶」とも記す）を、大気雰囲気下で成長させたことを開示している。D. Sajuti et al. Mater. Trans., JIM, 34(1993), pp.1195-1199（非特許文献1）は、液体状態の酸化ホウ素（以下、「 B_2O_3 」とも記す）中に三酸化ニガリウム（以下、「 Ga_2O_3 」とも記す）を溶解した後、これを冷却することによって、上記 B_2O_3 と Ga_2O_3 との間の溶解度差より Ga_2O_3 単結晶を析出させることの実現可能性について開示している。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2016-079080号公報
特許文献2：特開2017-193466号公報
特許文献3：特開2020-105069号公報

特許文献4：特開2020-011899号公報

特許文献5：特開2020-059633号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：D. Sajuti et al. Mater. Trans., JIM, 34(1993), p. 1195-1199

発明の概要

[0005] 本開示に係る三酸化ニガリウム単結晶基板は、円形状の主表面を有する三酸化ニガリウム単結晶基板である。上記三酸化ニガリウム単結晶基板の直径は、100mm以上である。上記三酸化ニガリウム単結晶基板の厚みは、600 μ m以上である。上記三酸化ニガリウム単結晶基板は、ホウ素を含む。上記ホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において4質量ppm以上200質量ppm以下である。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図1は、本実施形態に係る三酸化ニガリウム単結晶基板の主表面を説明する説明図である。

[図2]図2は、ナノインデンテーション硬さを求めるために図1の三酸化ニガリウム単結晶基板の主表面上に設定された5箇所の測定点を説明する説明図である。

[図3]図3は、本実施形態に係る三酸化ニガリウム単結晶基板における比抵抗、キャリア濃度および電子移動度の各特性を測定するため、上記基板の中央部を用いて作製したホール測定用サンプルを説明する説明図である。

[図4]図4は、本実施形態に係る三酸化ニガリウム単結晶の製造方法を含む三酸化ニガリウム単結晶基板の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図5]図5は、本実施形態に係る三酸化ニガリウム単結晶の製造方法に用いる製造装置を説明する模式図である。

[図6]図6は、実施例にて作製した三酸化ニガリウム単結晶基板におけるナノインデンテーション硬さと割れ荷重との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0007] [本開示が解決しようとする課題]

Ga₂O₃単結晶は、強いへき開性を有する結晶であって特定方向に割れやすい。このためGa₂O₃単結晶から三酸化二ガリウム単結晶基板（以下、「Ga₂O₃単結晶基板」とも記す）を得るプロセスにおいては、Ga₂O₃単結晶の切断時および外周加工時、ならびに上記基板を得た後の輸送時等の場面で、上記基板の多くが割れ不良となることが懸念されている。したがって上記Ga₂O₃単結晶基板に対しては、割れの発生を抑制することが要請されている。一方、ホウ素（B）が不純物として添加されたヒ化ガリウム単結晶は、強度が向上することが知られている。上記特許文献1～5に開示された坩堝等を用いてGa₂O₃単結晶を得る場合、Bが不純物として上記Ga₂O₃単結晶中に混入する可能性は極めて小さい。上記非特許文献1は、B₂O₃とGa₂O₃との間の溶解度差よりGa₂O₃単結晶を析出させること実現可能性について言及している限りであって、Bが含まれることに基づく上記Ga₂O₃単結晶基板の強度向上効果、ならびに上記Ga₂O₃単結晶基板の割れの発生を抑制する効果については何ら示唆していない。

[0008] 以上の点に鑑み、本開示は、割れの発生を抑制することができる三酸化二ガリウム単結晶基板、三酸化二ガリウム単結晶の製造方法、および三酸化二ガリウム単結晶基板の製造方法を提供することを目的とする。

[0009] [本開示の効果]

本開示によれば、割れの発生を抑制することができる三酸化二ガリウム単結晶基板、三酸化二ガリウム単結晶の製造方法、および三酸化二ガリウム単結晶基板の製造方法を提供することができる。

[0010] [実施形態の概要]

以下、本開示の実施形態の概要について説明する。本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ね、本開示を完成させた。本発明者らは、Ga₂O₃単結晶にBを微量添加することによって上記Ga₂O₃単結晶からGa₂O₃単結晶基板を得た場合、割れの発生を抑制できること、および上記基板の

割れの発生を抑制することができるBの適切な濃度を知見した。とりわけBは、ガリウム（Ga）と同族であるために、上記基板の電気的特性に悪影響を与えないことも知見し、本開示に到達した。

[0011] 次に、本開示の実施態様を列記して説明する。

[1] 本開示の一態様に係る三酸化二ガリウム単結晶基板は、円形状の主表面を有する三酸化二ガリウム単結晶基板である。上記三酸化二ガリウム単結晶基板の直径は、100mm以上である。上記三酸化二ガリウム単結晶基板の厚みは、600 μ m以上である。上記三酸化二ガリウム単結晶基板は、ホウ素を含む。上記ホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において4質量ppm以上200質量ppm以下である。このような特徴を有する三酸化二ガリウム単結晶基板は、割れの発生を抑制することができる。

[0012] [2] 上記ホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において5質量ppm以上100質量ppm以下であることが好ましい。これにより、上記三酸化二ガリウム単結晶基板の割れの発生をより抑制することができる。

[0013] [3] 上記主表面は、三酸化二ガリウム単結晶の(001)面であることが好ましい。上記主表面は、その中心を含む中心部と、上記中心部を囲む外周部とを有することが好ましい。上記外周部は、面取り加工が施された領域であることが好ましい。上記三酸化二ガリウム単結晶基板において、バーコピッチ圧子を用いたナノインデンテーション法に従って、最大荷重を10mNとし、かつ圧痕の一辺と、上記三酸化二ガリウム単結晶の[100]方向を上記主表面に投影した方向との交差角が0°以上10°以下となるように荷重を付与する条件の下で、上記主表面上の5箇所にて測定したナノインデンテーション硬さは、いずれも14.8GPa以上22.0GPa以下であることが好ましい。上記主表面の上記中心から、上記中心部と上記外周部との境界までの長さをrとし、上記中心を通り、上記主表面上の互いに直交する2軸をX軸およびY軸とし、かつ上記Y軸を上記三酸化二ガリウム単結晶のb軸とすると、上記X軸および上記Y軸で規定される上記5箇所の座標(X、Y)は、(0, 0)、(r-5, 0)、(0, r-5)、(- (r-

5)、0)、および(0、-(r-5))であることが好ましい。上記r、ならびに上記座標(X、Y)中のXおよびYの単位はmmであることが好ましい。これにより、上記三酸化ニガリウム単結晶基板の割れの発生をより抑制することができる。

[0014] [4] 上記三酸化ニガリウム単結晶基板は、ロジウムおよびイリジウムの両方またはいずれか一方を含む場合がある。この場合、上記ロジウムの濃度および上記イリジウムの濃度は、いずれもグロー放電質量分析において0.1質量ppm以下であることが好ましい。これにより、上記三酸化ニガリウム単結晶基板において、電気的特性に悪影響が及ぶことを防ぐことができる。

[0015] [5] Van der Pauw法によるホール測定において25℃にて測定される上記三酸化ニガリウム単結晶基板の比抵抗は、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。Van der Pauw法によるホール測定において25℃にて測定される上記三酸化ニガリウム単結晶基板のキャリア濃度は、 $4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上 $1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。Van der Pauw法によるホール測定において25℃にて測定される上記三酸化ニガリウム単結晶基板の電子移動度は、 $0.2 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上 $15000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。これにより、上記三酸化ニガリウム単結晶基板において、良好な電気的特性を備えることができる。

[0016] [6] 本開示の一態様に係る三酸化ニガリウム単結晶の製造方法は、大気雰囲気下で実行される。上記製造方法は、円筒状の坩堝と、上記坩堝の外周を包囲するように配置される加熱装置とを少なくとも備える単結晶成長装置を準備する工程と、上記坩堝の底部に上記三酸化ニガリウム単結晶からなる種結晶を収容し、かつ上記坩堝内の上記種結晶よりも上部に塊状または粉末状の三酸化ニガリウム多結晶、n型ドーパント、および酸化ホウ素を収容する工程と、上記加熱装置で上記坩堝を加熱することにより、上記種結晶の一部を融解し、かつ上記種結晶の一部および上記三酸化ニガリウム多結晶に由

来する三酸化二ガリウムが第1濃度で、上記n型ドーパントが第2濃度でそれぞれ上記酸化ホウ素に溶解した溶液を得るとともに、上記溶液と上記種結晶の残部とを接触させる工程と、上記溶液から上記種結晶の残部上に結晶を成長させることにより三酸化二ガリウム単結晶を得る工程とを含む。上記坩堝は、白金からなる。上記三酸化二ガリウム単結晶におけるホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において4質量ppm以上200質量ppm以下である。このような特徴を有する三酸化二ガリウム単結晶の製造方法により、割れの発生を抑制することができる三酸化二ガリウム単結晶基板を製造するための三酸化二ガリウム単結晶を得ることができる。

[0017] [7] 本開示の一態様に係る三酸化二ガリウム単結晶の製造方法は、窒素雰囲気下で実行される。上記製造方法は、円筒状の坩堝と、上記坩堝の外周を包囲するように配置される加熱装置とを少なくとも備える単結晶成長装置を準備する工程と、上記坩堝の底部に上記三酸化二ガリウム単結晶からなる種結晶を収容し、かつ上記坩堝内の上記種結晶よりも上部に塊状または粉末状の三酸化二ガリウム多結晶、n型ドーパント、および酸化ホウ素を収容する工程と、上記加熱装置で上記坩堝を加熱することにより、上記種結晶の一部を融解し、かつ上記種結晶の一部および上記三酸化二ガリウム多結晶に由来する三酸化二ガリウムが第1濃度で、上記n型ドーパントが第2濃度でそれぞれ上記酸化ホウ素に溶解した溶液を得るとともに、上記溶液と上記種結晶の残部とを接触させる工程と、上記溶液から上記種結晶の残部上に結晶を成長させることにより三酸化二ガリウム単結晶を得る工程とを含む。上記坩堝は、熱分解窒化ホウ素からなる。上記三酸化二ガリウム単結晶におけるホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において4質量ppm以上200質量ppm以下である。このような特徴を有する三酸化二ガリウム単結晶の製造方法により、割れの発生を抑制することができる三酸化二ガリウム単結晶基板を製造するための三酸化二ガリウム単結晶を得ることができる。

[0018] [8] 上記単結晶成長装置は、上記坩堝内に上記三酸化二ガリウム多結晶および上記n型ドーパントを投入するためのノズル、および上記坩堝を密閉

するための蓋体を有することが好ましい。上記蓋体は、上記ノズルが挿入される穴を有することが好ましい。上記三酸化ニガリウム単結晶を得る工程は、上記ノズルを通じて上記蓋体により密閉された上記坩堝中の上記溶液をサンプリングすることにより、上記溶液中の上記種結晶の一部および上記三酸化ニガリウム多結晶に由来する三酸化ニガリウム、ならびに上記n型ドーパントの濃度を分析する工程と、上記三酸化ニガリウムの濃度に関する分析結果に応じ、上記第1濃度に対しプラスマイナス5%以内の濃度となるように、上記ノズルを通じて上記坩堝中の上記溶液に上記三酸化ニガリウム多結晶を投入する工程と、上記n型ドーパントの濃度に関する分析結果に応じ、上記第2濃度に対しプラスマイナス5%以内の濃度となるように、上記ノズルを通じて上記坩堝中の上記溶液に上記n型ドーパントを投入する工程とを含むことが好ましい。これにより、割れの発生を抑制することができる三酸化ニガリウム単結晶基板を製造するための三酸化ニガリウム単結晶を歩留まりよく得ることができる。

[0019] [9] 本開示の一態様に係る三酸化ニガリウム単結晶基板の製造方法は、上記三酸化ニガリウム単結晶の製造方法により得た上記三酸化ニガリウム単結晶を加工することにより、円形状の主表面を有する三酸化ニガリウム単結晶基板を得る工程を含む。このような特徴を有する製造方法により、割れの発生を抑制することができる三酸化ニガリウム単結晶基板を得ることができる。

[0020] [10] 上記[2]に記載の三酸化ニガリウム単結晶基板において、上記主表面は、三酸化ニガリウム単結晶の(001)面であることが好ましい。上記主表面は、その中心を含む中心部と、上記中心部を囲む外周部とを有することが好ましい。上記外周部は、面取り加工が施された領域であることが好ましい。上記三酸化ニガリウム単結晶基板において、バーコビッチ圧子を用いたナノインデンテーション法に従って、最大荷重を10mNとし、かつ圧痕の一辺と、上記三酸化ニガリウム単結晶の[100]方向を上記主表面に投影した方向との交差角が0°以上10°以下となるように荷重を付与す

る条件の下で、上記主表面上の5箇所にて測定したナノインデンテーション硬さは、いずれも14.8 GPa以上22.0 GPa以下であることが好ましい。上記主表面の上記中心から、上記中心部と上記外周部との境界までの長さを r とし、上記中心を通り、上記主表面上の互いに直交する2軸をX軸およびY軸とし、かつ上記Y軸を上記三酸化ニガリウム単結晶のb軸とするとき、上記X軸および上記Y軸で規定される上記5箇所の座標(X、Y)は、(0, 0)、($r-5$, 0)、(0, $r-5$)、(-($r-5$), 0)、および(0, -($r-5$))であることが好ましい。上記 r 、ならびに上記座標(X、Y)中のXおよびYの単位はmmであることが好ましい。上記三酸化ニガリウム単結晶基板は、ロジウムおよびイリジウムの両方またはいずれか一方を含むことが好ましい。上記ロジウムの濃度および上記イリジウムの濃度は、いずれもグロー放電質量分析において0.1質量ppm以下であることが好ましい。上記Van der Pauw法によるホール測定において25℃にて測定される上記三酸化ニガリウム単結晶基板の比抵抗は、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。Van der Pauw法によるホール測定において25℃にて測定される上記三酸化ニガリウム単結晶基板のキャリア濃度は、 $4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上 $1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。上記Van der Pauw法によるホール測定において25℃にて測定される上記三酸化ニガリウム単結晶基板の電子移動度は、 $0.2 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上 $15000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。これにより三酸化ニガリウム単結晶基板は、割れの発生をより抑制することができ、良好な電気的特性を備えることもできる。

[0021] [実施形態の詳細]

以下、本開示に係る一実施形態（以下、「本実施形態」とも記す）についてさらに詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。以下では図面を参照しながら説明する場合があるが、本明細書および図面において同一または対応する要素に同一の符号を付すものとし、それらについて

同じ説明は繰り返さない。さらに図面においては、各構成要素を理解しやすくするために縮尺を適宜調整して示しており、図面に示される各構成要素の縮尺と実際の構成要素の縮尺とは必ずしも一致しない。

[0022] 本明細書において「A～B」という形式の表記は、範囲の上限下限（すなわちA以上B以下）を意味し、Aにおいて単位の記載がなく、Bにおいてのみ単位が記載されている場合、Aの単位とBの単位とは同じである。さらに、本明細書において化合物などを化学式で表す場合、原子比を特に限定しないときは従来公知のあらゆる原子比を含むものとし、必ずしも化学量論的範囲のもののみ限定されるべきではない。

[0023] 本明細書において、三酸化ニガリウム単結晶基板の「主表面」とは、上記三酸化ニガリウム単結晶基板における円形状の2つの面の両方を意味する。上記三酸化ニガリウム単結晶基板においては、この2つの面の少なくともどちらかが本開示に係る請求の範囲を満たす場合、本開示の技術的範囲に属するものとなる。また本明細書において「面内」という用語にて用いられる「面」とは、「主表面」を意味する。さらに三酸化ニガリウム単結晶基板の直径が「100mm」であると記す場合、上記直径は100mm前後（95～105mm程度）であることを意味し、あるいは4インチであることを意味する。上記直径が「150mm」であると記す場合、上記直径は150mm前後（145～155mm程度）であることを意味し、あるいは6インチであることを意味する。なお上記直径は、ノギス等の従来公知の外径測定器を用いることにより測定することができる。

[0024] 本明細書において「ナノインデンテーション硬さ」とは、ナノインデンテーション法を含む国際規格であるISO14577に準拠した計装化押込み試験を行うことにより求められる押込み硬さを意味する（二軒谷亮、「ナノインデントを用いた機械的特性評価手法」、ぶんせき、561(2021)、pp.457-461）。具体的には、ナノインデンテーション法に従い、三酸化ニガリウム単結晶基板の主面上の所定位置に対し、パーコピッチ圧子を用いて押込み試験を行うことにより荷重変位曲線を得、この荷重変位曲線を解析することに

よって求められる硬さを意味する。上記「ナノインデンテーション硬さ」は、三酸化ニガリウム単結晶基板に対しバーコビッチ圧子で付加した最大荷重（mN）を、当該最大荷重の付加時に上記バーコビッチ圧子が上記三酸化ニガリウム単結晶基板と接触していた面積（mm²）で除算することにより求められる。上記「ナノインデンテーション硬さ」の単位は、パスカル（Pa）である。

[0025] 本明細書中の結晶学的記載においては、個別方位を []、集合方位を <>、個別面を ()、集合面を {} でそれぞれ示している。また結晶学上の指数が負であることは、通常、“-（バー）”を数字の上に付すことによって表現されるが、本明細書では数字の前に負の符号を付している。

[0026] [三酸化ニガリウム単結晶基板]

本実施形態に係る三酸化ニガリウム単結晶基板（Ga₂O₃単結晶基板）は、円形状の主表面を有するGa₂O₃単結晶基板である。上記Ga₂O₃単結晶基板の直径は、100mm以上である。上記Ga₂O₃単結晶基板の厚みは、600μm以上である。上記Ga₂O₃単結晶基板は、ホウ素を含む。上記ホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において4質量ppm以上200質量ppm以下である。このような特徴を有するGa₂O₃単結晶基板は、割れの発生を抑制することができる。

[0027] <直径および厚み>

上記Ga₂O₃単結晶基板の直径は、上述のように100mm以上である。とりわけ上記Ga₂O₃単結晶基板の直径は、99.5mm以上152.5mm以下であることが好ましい。このようなGa₂O₃単結晶基板としては、具体的には、直径が100mmまたは150mmであるGa₂O₃単結晶基板、換言すれば直径が4インチまたは6インチのGa₂O₃単結晶基板であることが好ましい。これにより大口径のGa₂O₃単結晶基板において、割れにくい特徴を有することができる。

[0028] 上記Ga₂O₃単結晶基板の厚みは、上述のように600μm以上である。とりわけ上記Ga₂O₃単結晶基板の厚みは、650μm以上700μm以下であ

ることが好ましい。これにより汎用される厚みを有する Ga_2O_3 単結晶基板において、割れにくい特徴を有することができる。上記 Ga_2O_3 単結晶基板の直径については、上記主表面がオリエンテーションフラット（以下、「OF」とも記す）、インデックスフラット（以下、「IF」とも記す）等の影響によって幾何学的な円形状とはならない場合の形状であっても、上記OF、IF等が形成される前の円形状に基づいて求めるものとする。また、上記のとおり Ga_2O_3 単結晶基板の直径は、ノギス等の従来公知の外径測定器を用いることにより測定することができる。 Ga_2O_3 単結晶基板の厚みは、非接触厚み測定器（商品名（型式）：「TAP-2H-200XY」、コムス株式会社製）を用いることにより測定することができる。当該測定器の位置決め精度は、 $25\mu m$ である。当該測定器の表示分解能は、 $0.01\mu m$ である。当該測定器の繰り返し精度は、 $0.01\mu m$ である。 Ga_2O_3 単結晶基板の厚み測定に使用される測定器については、位置決め精度、表示分解能、および繰り返し精度が同等以上であれば、上記測定器に限らず他の測定器を用いることもできる。本明細書において「 Ga_2O_3 単結晶基板の厚み」とは、 Ga_2O_3 単結晶基板の主表面の中心における厚みを意味するものとする。

[0029] <主表面>

（円形状）

上記 Ga_2O_3 単結晶基板は、上述のように円形状の主表面を有する。本明細書において当該主表面の形状を表す「円形状」には、幾何学的な円形状が含まれるほか、上述のように上記主表面の外周にノッチ、OF、またはIFの少なくともいずれかが形成されることにより、主表面が幾何学的な円形状を形成しない場合の形状が含まれる。ここで「主表面が幾何学的な円形状を形成しない場合の形状」とは、主表面の外周上の任意の点から上記主表面の中心まで延びる線分のうち、上記ノッチ、OF、およびIF上の任意の点から主表面の中心まで延びる線分において長さが短くなる場合の形状を意味する。さらに「主表面が幾何学的な円形状を形成しない場合の形状」には、主表面の外周上の任意の点から上記主表面の中心まで延びる線分すべての長さが

、 Ga_2O_3 単結晶基板の原料となる Ga_2O_3 単結晶の形状に起因して、同一になるとは限らない場合の形状も含まれる。この場合、主表面の中心については、重心の位置をいい、 Ga_2O_3 単結晶基板の直径については、 Ga_2O_3 単結晶基板の外周上の任意の点から上記主表面の中心を通過し上記外周上の他の点まで延びる線分のうち、最長となる線分の長さをいうものとする。

[0030] (Ga_2O_3 単結晶の(001)面)

上記主表面は、 Ga_2O_3 単結晶の(001)面であることが好ましい。 Ga_2O_3 単結晶の(001)面を主表面とする Ga_2O_3 単結晶基板は、一般に上記(001)面が強いへき開性を有する面であるので、外部応力によってクラック等が入りやすく、もって割れやすいことが知られる。つまり本実施形態は、 Ga_2O_3 単結晶の(001)面を主表面とした Ga_2O_3 単結晶基板において、割れの発生を抑制することができる。

[0031] 本開示において上記主表面の結晶面は、 $\pm 0.5^\circ$ の精度誤差を有するものとする。たとえば上記主表面が Ga_2O_3 単結晶の「(001)面」であるという場合、上記主表面は(001) just面である可能性があり、あるいは上記主表面は(001)面から $-0.5 \sim +0.5^\circ$ のオフ角を有する面である可能性があることを意味する。 Ga_2O_3 単結晶基板の主表面における(001)面からのオフ角については、従来公知の結晶方位測定装置（たとえば商品名（品番）：「2991G2」、株式会社リガク製）を用いることにより測定することができる。

[0032] (中心部および外周部)

上記主表面は、その中心を含む中心部と、上記中心部を囲む外周部とを有することが好ましい。上記外周部は、面取り加工が施された領域であることが好ましい。図1は、本実施形態に係る三酸化二ガリウム単結晶基板の主表面を説明する説明図である。たとえば図1に示す Ga_2O_3 単結晶基板100において主表面10は、その中心を含む中心部11と、中心部11の外周を囲む外周部12とを有する。中心部11は、 Ga_2O_3 単結晶基板100において、たとえば電子デバイスを構成するためのエピタキシャル層を積層させる領

域である。外周部12は、面取り加工が施された領域である。外周部12が面取り加工されることにより、 Ga_2O_3 単結晶基板100は、取扱い時の外周部12の外縁における割れ、欠けの事象を低減することができる。外周部12に対する面取り加工は、従来公知の方法を用いることができる。

[0033] 中心部11は、円形状を有することが好ましい。これにより主表面10の中心Oから、中心部11と外周部12との境界13までの長さを、後述するように「r」という1の定められた数値にて表すことが可能となる。ここで中心部11の形状を表す「円形状」には、幾何学的な円形状が含まれるほか、外周部12に対する面取り加工等に起因して、略円形状などの幾何学的な円形状を形成しない場合の形状が含まれる。この場合、主表面10の中心Oから、中心部11と外周部12との境界13までの長さrについては、主表面10の中心Oから中心部11と外周部12との境界13まで延びる線分のうち、最短となる線分の長さをいうものとする。中心部11の形状は、三角形、四角形、六角形等の多角形状であってもよい。

[0034] 外周部12の幅、つまり外周部12の外縁から中心部11と外周部12との境界13までの長さは、2~5mmであることが好ましい。なぜなら Ga_2O_3 単結晶基板100の上述した外周部12の幅の領域は、面取り加工時の加工歪が残留する可能性があるほか、基板毎に転位の数の変動が大きく、かつ平坦度も劣ること等が知られ、通常、半導体デバイスの材料として用いられない領域となるからである。

[0035] 中心部11と外周部12とは、それらの部位における Ga_2O_3 単結晶基板100の厚みの違いにより区別される。外周部12における Ga_2O_3 単結晶基板100の厚みは、中心部11における Ga_2O_3 単結晶基板100の厚みの99%未満である。つまり外周部12とは、上述のように面取り加工が施された領域であって、当該領域における上記厚みが、中心部11における上記厚みの99%未満となる領域を意味する。たとえば中心部11における上記厚みが、 $675\mu m$ である場合、外周部12における上記厚みは、 $668\mu m$ 以下となる。中心部11および外周部12における上記厚みは、それぞれ上述

した非接触厚み測定器を用いることにより測定することができる。中心部 11 および外周部 12 の厚み測定に使用される測定器についても、位置決め精度、表示分解能、および繰り返し精度が同等以上であれば、上記測定器に限らず他の測定器を用いることもできる。本明細書において「中心部 11 における Ga_2O_3 単結晶基板 100 の厚み」とは、 Ga_2O_3 単結晶基板 100 の主表面 10 の中心 O における厚みを意味するものとする。これにより主表面 10 の中心 O から、中心部 11 と外周部 12 との境界 13 までの長さである「r」を、具体的な数値（単位は、mm）として求めることができる。

[0036] （ナノインデンテーション硬さ）

上記 Ga_2O_3 単結晶基板において、バーコピッチ圧子を用いたナノインデンテーション法に従って、最大荷重を 10 mN とし、かつ圧痕の一辺と、上記三酸化ニガリウム単結晶の [100] 方向を上記主表面に投影した方向との交差角が 0° 以上 10° 以下となるように荷重を付与する条件の下で、上記主表面上の 5 箇所にて測定したナノインデンテーション硬さは、いずれも 14.8 GPa 以上 22.0 GPa 以下であることが好ましい。上記主表面上の中心から、上記中心部と上記外周部との境界までの長さを r とし、上記中心を通り、上記主表面上の互いに直交する 2 軸を X 軸および Y 軸とし、かつ上記 Y 軸を上記三酸化ニガリウム単結晶の b 軸とすると、上記 X 軸および上記 Y 軸で規定される上記 5 箇所の座標 (X, Y) は、(0, 0)、(r-5, 0)、(0, r-5)、(-(r-5), 0)、および (0, -(r-5)) であることが好ましい。上記 r、ならびに上記座標 (X, Y) 中の X および Y の単位は mm であることが好ましい。上記主表面上の 5 箇所にて測定したナノインデンテーション硬さは、いずれも 15.0 GPa 以上 21.0 GPa 以下であることがより好ましい。

[0037] 図 2 は、ナノインデンテーション硬さを求めるために図 1 の三酸化ニガリウム単結晶基板の主表面上に設定された 5 箇所の測定点を説明する説明図である。以下、図 2 を参照し、バーコピッチ圧子を用いたナノインデンテーション法に従った主表面 10 上の 5 箇所にて測定したナノインデンテーション

硬さの測定方法について説明する。上記測定方法は、たとえばナノインデントーター（商品名：「Bruker Hysitron T1980 トライボインデントーター」、ブルカージャパン株式会社製）を用いることにより行うことができる。

[0038] 1) 予備測定

最初に、 Ga_2O_3 単結晶基板100に対し、バーコピッチ圧子の圧痕の一辺と、上記 Ga_2O_3 単結晶の[100]方向を上記主表面に投影した方向との交差角が 0° 以上 10° 以下となるように荷重を付与可能とするための予備測定が行われる。まず上記ナノインデントーターの試料ステージに Ga_2O_3 単結晶基板100が固定させられる。次に、上記ナノインデントーターに備わる光学系を用いて上記試料ステージ上の Ga_2O_3 単結晶基板100が観察されることにより、たとえば主表面10上の中心部11の任意の位置が被測定箇所として指定される。この被測定箇所としては、後述する本測定に資するために、主表面10上の上述した5箇所以外（すなわち上記5箇所の座標（X、Y）である（0, 0）、（r-5, 0）、（0, r-5）、（-（r-5）, 0）、および（0, -（r-5））の位置以外）が指定されることが好ましい。さらに上記被測定箇所にバーコピッチ圧子が移動させられ、最大荷重10mNで押し込み試験が行なわれた後、上記試料ステージから Ga_2O_3 単結晶基板100が取り出される。このとき上記被測定箇所にバーコピッチ圧子の圧痕が形成されているので、当該圧痕の一辺と、 Ga_2O_3 単結晶基板100を構成する Ga_2O_3 単結晶の[100]方向との交差角を求めることが可能となる。ここで上記交差角は、従来公知の方法により求めることができる。

[0039] 2) 本測定

次に、ナノインデンテーション硬さを求める本測定が行われる。上記予備測定で求めた上記交差角が 0° 以上 10° 以下である場合、上記予備試験のときと同じ向きで、 Ga_2O_3 単結晶基板100が上記試料ステージに固定される。上記予備測定で求めた上記交差角が 10° を超える場合、上記交差角が 0° 以上 10° 以下となるように Ga_2O_3 単結晶基板100の向きが調整され

た上で、 Ga_2O_3 単結晶基板100が上記試料ステージに固定される。さらに、上記ナノインデントに備わる光学系を用いて上記試料ステージ上の Ga_2O_3 単結晶基板100が観察されることにより、主表面10上の上述した5箇所の座標(X、Y)の一つ(たとえば(0, 0))が被測定箇所として指定される。続いて上記被測定箇所(たとえば(0, 0))にバーコピッチ圧子が移動させられ、最大荷重10mNで押し込み試験が行われた後、上記試料ステージより Ga_2O_3 単結晶基板100が取り出される。このとき上記被測定箇所には、バーコピッチ圧子の圧痕が形成されている。したがって上記圧痕に基づいて、上記の最大荷重10mNの付加時に上記バーコピッチ圧子が Ga_2O_3 単結晶基板100と接触していた面積(mm^2)が算出可能となり、かつ上記面積(mm^2)で最大荷重10mNが除算されることにより、上記被測定箇所(たとえば(0, 0))におけるナノインデントーション硬さを求めることができる。

[0040] 続けて、被測定箇所として主表面10上の上述した5箇所の座標(X、Y)の残部(たとえば($r-5$, 0)、(0, $r-5$)、($-(r-5)$, 0)、および(0, $-(r-5)$))がそれぞれ指定される。以降、上述した(0, 0)を被測定箇所として指定した場合と同じ要領にて押し込み試験が行われ、かつ所定の計算が行われることにより、主表面10上の上述した5箇所の座標(X、Y)の残部におけるナノインデントーション硬さを求めることができる。

[0041] ここで上記ナノインデントーション硬さは、最大荷重10mNで押し込み試験を行うことにより求められる押し込み硬さである。最大荷重10mNで押し込み試験を行う場合、バーコピッチ圧子は Ga_2O_3 単結晶基板の比較的内部まで押し込まれて圧痕を形成すると考えられる。したがって上記ナノインデントーション硬さは、 Ga_2O_3 単結晶基板の内部の押し込み硬さを反映していると捉えることができる。

[0042] <ホウ素(B)>

上記 Ga_2O_3 単結晶基板は、上述のようにホウ素(B)を含む。上記Bの濃

度は、グロー放電質量分析（Glow Discharge Mass Spectrometry：GDMS）において4質量ppm以上200質量ppm以下である。上記Bの濃度は、GDMSにおいて4質量ppm未満である場合、Bを含むことによる強度向上効果が加工時および運搬時等に付加される外部応力に抵抗するのに十分ではない恐れがある。上記Bの濃度は、GDMSにおいて200質量ppmを超える場合、Ga₂O₃単結晶中でBがクラスタ化したり、結晶成長中の熱履歴により残留歪が大きくなりすぎたりすることにより、上記Ga₂O₃単結晶基板が割れやすくなる恐れがある。上記Bの濃度は、GDMSにおいて5質量ppm以上100質量ppm以下であることが好ましい。上記Bの濃度は、GDMSにおいて50質量ppm以上100質量ppm以下であることがより好ましい。

[0043] 本発明者らは、上記Ga₂O₃単結晶基板が上述した濃度でホウ素を含む場合、適切な硬さを有して強度が向上し、もって割れの発生が抑制される理由を、次のように推定している。すなわちBが上述した濃度でGa₂O₃単結晶に含まれる場合、これを構成する結晶格子中のGaサイトに、Bが孤立置換型にて存在することが可能となると考えられる。この場合、Bの固溶強化作用が期待される。とりわけBの濃度が4質量ppm以上であることにより、上記の作用に基づいて加工時および運搬時等に付加される外部応力に抵抗するのに十分な強度を備えることができるものと推定される。一方、200質量ppm以下であることにより、Ga₂O₃単結晶中でBがクラスタ化せず、あるいは強度が過度に高くなって結晶成長中の熱履歴に起因する残留歪が大きくなりすぎることを回避することができ、Bが有するGa₂O₃単結晶基板の割れやすさを緩和する作用を十分に呈することができるものと推定される。

[0044] （グロー放電質量分析（GDMS））

以下、グロー放電質量分析（GDMS）を用い、上記Ga₂O₃単結晶基板中のBの濃度を測定する方法について説明する。GDMSとは、高純度のアルゴン雰囲気下で分析試料を陰極としてグロー放電プラズマを発生させ、上記プラズマ内で上記分析試料の表面をスパッタすることにより、イオン化した

上記分析試料中の構成元素を質量分析計で測定する手法をいう。これにより、上記 Ga_2O_3 単結晶基板中に含まれる Ga および O 以外の、 B をはじめとする不純物元素の定性および定量を行うことができる。上記 GDMS のイオン源としては、フラットセルとピン状セルとのどちらかを適用する。ピン状セルについては、形状を凡そ 2 mm 角かつ長さ 20 mm の短冊状に形成することが可能な分析試料に適用することができる。具体的には、へき開によって試料作成が可能な Si 単結晶、ヒ化ガリウム ($GaAs$) 単結晶およびリン化インジウム (InP) 単結晶などを分析する場合に使用される。フラットセルは、直径 10 mm 程度の円盤状に形成可能な分析試料に適用することができ、たとえば多結晶などを分析する場合を挙げることができる。いずれにしても、分析試料への外部からの不純物元素の汚染を避ける観点から、上記 GDMS のイオン源としてフラットセルとピン状セルとのどちらかを選択することが好ましい。上記 Ga_2O_3 単結晶基板は、主表面の面方位が (001) 面である場合、一方向をへき開によって分析試料が作成できるため、上記 Ga_2O_3 単結晶基板から長手方向をへき開面としたピン状セルの形状を有する分析試料を作製し、これを GDMS のイオン源とすることが好ましい。

[0045] 上記 GDMS は、たとえば次の要領により行うことができる。まず、後述する製造方法により Ga_2O_3 単結晶基板を得る。さらに上記 Ga_2O_3 単結晶基板をへき開することによって、 2 mm 角かつ長さ 20 mm の短冊状の Ga_2O_3 分析試料とする。へき開しない方向については、精密ハンドグラインダー等の公知の手段を用いて切断する。これを下記装置に付帯された試料配置部に配置する。ここで上記試料配置部に対しては、異物の混入防止および異物除去の目的で常法に従って洗浄し、かつ 60 分間のプリスパッタを行うことが好ましい。

[0046] 次に、上記試料配置面に配置した上記 Ga_2O_3 分析試料に対し、次の条件により GDMS を行うことができる。なお、 Ga_2O_3 分析試料中の構成元素のうち Ga および O 以外の元素である B については、 Ga と B とのイオン強度比を相対感度係数 (RSF) で補正することによって、半定量値を算出するこ

とができる。なお上記相対感度係数については、下記装置に付帯されたソフトウェア内蔵の値を用いることができる。

装置：グロー放電質量分析装置（商品名（品番）：VG-9000、VGELEMENTAL社製）

イオン源：ピン状セル（分析時は液体窒素で冷却）

放電面積：直径10mm

放電ガス：高純度アルゴン（6Nグレード）

放電条件：2mA、1kV（定電流モード）

検出器：ファラデーカップおよびマルチプライヤー

質量分解能：4000以上の $m/\Delta m$ （高分解能モード）。

[0047] 以上のようにして上記 Ga_2O_3 分析試料の分析を行うことにより、上記 Ga_2O_3 単結晶基板に含まれるBの定性および定量を行うことができる。本GDMSの検出下限濃度は0.01質量ppmであることが好ましい。

[0048] <ロジウム（Rh）およびイリジウム（Ir）>

上記 Ga_2O_3 単結晶基板は、ロジウム（Rh）およびイリジウム（Ir）の両方またはいずれか一方を含む場合がある。この場合、上記Rhの濃度および上記Irの濃度は、いずれもGDMSにおいて0.1質量ppm以下であることが好ましい。上記Rhの濃度および上記Irの濃度は、いずれもGDMSにおいて0.01質量ppm以下であることがより好ましい。上記Rhの濃度および上記Irの濃度の下限は、いずれもGDMSにおいて検出されないことである。上記Rhおよび上記Irが上述した濃度範囲であれば、電気的特性に悪影響が及ぶことを防ぐことができる。

[0049] 上記Rhおよび上記Irは、上記 Ga_2O_3 単結晶基板に含まれる可能性がある元素として知られる。一方、後述する Ga_2O_3 単結晶基板の製造方法を用いて上記 Ga_2O_3 単結晶基板を製造する場合、坩堝の材質が白金または熱分解窒化ホウ素であることにより、容易に上記Rhの濃度および上記Irの濃度をいずれもGDMSにおいて0.1質量ppm以下とすることができる。上記 Ga_2O_3 単結晶基板は、割れの発生を抑制することができ、かつ上記Rhおよび

び上記 r が低濃度であることに基づき良好な電気的特性を有することができる。

[0050] (比抵抗)

本実施形態に係る Ga_2O_3 単結晶基板において、Van der Pauw法によるホール測定において $25^\circ C$ にて測定される上記三酸化二ガリウム単結晶基板の比抵抗は、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 以上 $2.0 \Omega \cdot cm$ 以下であることが好ましい。具体的には、上記 Ga_2O_3 単結晶基板の中心を測定対象として Van der Pauw法によるホール測定において $25^\circ C$ にて求めた比抵抗は、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 以上 $2.0 \Omega \cdot cm$ 以下の値を示すことが好ましい。これにより n 型（電子供与型）の Ga_2O_3 単結晶基板として良好な電気的特性を有することができ、もって電子デバイスの形成に寄与することが可能となる。上記 Ga_2O_3 単結晶基板において、上記比抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 未満である場合、上記 Ga_2O_3 単結晶基板を用いてショットキーバリアダイオードを作製した際などに逆方向電流が大きくなり、耐圧が悪化し、熱暴走する恐れがある。上記比抵抗が $2.0 \Omega \cdot cm$ を超える場合、順方向電圧が高く、低効率となる恐れがある。上記比抵抗は、 $5.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 以上 $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot cm$ 以下であることが好ましい。

[0051] 以下、上記比抵抗を求める手順について図1および図3を参照しつつ具体的に説明する。図3は、本実施形態に係る三酸化二ガリウム単結晶基板における比抵抗、キャリア濃度および電子移動度の各特性を測定するため、上記基板の中央部を用いて作製したホール測定用サンプルを説明する説明図である。まず図1に示すように、たとえば後述する製造方法に基づいて得た Ga_2O_3 単結晶に対し、従来公知の加工方法を適用することによって測定対象とする Ga_2O_3 単結晶基板100を1枚得る。この1枚の Ga_2O_3 単結晶基板100の中央部から、その中心（たとえば主表面10の中心）を中心Oとする縦10mm×横10mmサイズの矩形状切片11a（たとえば厚み600 μm ）を作製する。続けて図3に示すように、当該矩形状切片11a（被測定面）の4つの角に金からなる電極21を形成し、もってホール測定用サンプルを

得る。ここで上記電極 21 の形状は、図示した矩形に限定されず、扇形であってもよく、円形であってもよい。このような電極 21 を備えた矩形状切片 11a に対し、25℃の雰囲気下にて Van der Pauw 法によるホール測定を適用することによって比抵抗を求めることができる。なお本明細書においては、上述した矩形状切片を測定対象とすることに基づいて得られる比抵抗が、Van der Pauw 法によるホール測定において 25℃にて測定される上記 Ga_2O_3 単結晶基板の比抵抗であると定義するものとする。

[0052] (キャリア濃度および電子移動度)

本実施形態において、Van der Pauw 法によるホール測定において 25℃にて測定される上記 Ga_2O_3 単結晶基板のキャリア濃度は、 $4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。Van der Pauw 法によるホール測定において 25℃にて測定される上記 Ga_2O_3 単結晶基板の電子移動度は、 $0.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上 $15000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。同時に、上記 Ga_2O_3 単結晶基板は、上記キャリア濃度が $4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 未満である場合、上記 Ga_2O_3 単結晶基板を用いてショットキーバリアダイオードを作製した際に損失が大きくなる恐れがある。上記キャリア濃度が $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超える場合、上記 Ga_2O_3 単結晶基板からショットキーバリアダイオードを作製した際などに逆方向電流が大きくなり、耐圧が悪化し、熱暴走する恐れがある。上記 Ga_2O_3 単結晶基板においては、キャリア濃度および電子移動度を、それぞれ上述した範囲に制御することにより、上述した範囲の好ましい比抵抗を得ることができる。

[0053] とりわけ上記キャリア濃度は、 $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることがより好ましい。上記電子移動度は、 $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上 $1500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましい。これにより上記 n 型の Ga_2O_3 単結晶基板は、各種の電子デバイスに汎用させることが可能な良好な電気的特性を備えることができる。上記キャリア濃度および電子移動度は

、いずれも上述した比抵抗の測定方法と同じ方法により求めることができる。

[0054] <用途>

本実施形態に係る Ga_2O_3 単結晶基板は、上述した特性を備えることから光学デバイスおよび電子デバイスを形成するための基板として適用することができる。とりわけ Ga_2O_3 単結晶基板は、良好な電気的特性を備えることから電子デバイスを形成するための基板として適用することが好ましい。

[0055] [三酸化ニガリウム単結晶の製造方法]

本実施形態に係る三酸化ニガリウム単結晶 (Ga_2O_3 単結晶) の製造方法は、たとえば上述した円形状の主表面を有する Ga_2O_3 単結晶基板を構成する Ga_2O_3 単結晶の製造方法であることが好ましい。たとえば上記 Ga_2O_3 単結晶の製造方法は、大気雰囲気下で実行され、次の工程を含むことができる。すなわち上記製造方法は、円筒状の坩堝と、上記坩堝の外周を包囲するように配置される加熱装置とを少なくとも備える単結晶成長装置 (以下、「 Ga_2O_3 単結晶成長装置」とも記す) を準備する工程と、上記坩堝の底部に上記 Ga_2O_3 単結晶からなる種結晶を収容し、かつ上記坩堝内の上記種結晶よりも上部に塊状または粉末状の三酸化ニガリウム多結晶 (Ga_2O_3 多結晶)、 n 型ドーパント、および酸化ホウ素 (B_2O_3) を収容する工程と、上記加熱装置で上記坩堝を加熱することにより、上記種結晶の一部を融解し、かつ上記種結晶の一部および上記 Ga_2O_3 多結晶に由来する Ga_2O_3 が第1濃度で、上記 n 型ドーパントが第2濃度でそれぞれ上記 B_2O_3 に溶解した溶液を得るとともに、上記溶液と上記種結晶の残部とを接触させる工程と、上記溶液から上記種結晶の残部上に結晶を成長させることにより Ga_2O_3 単結晶を得る工程とを含む。上記坩堝は、白金からなる。上記三酸化ニガリウム単結晶におけるホウ素の濃度は、GDMSにおいて4質量ppm以上200質量ppm以下である。このような特徴を有する Ga_2O_3 単結晶の製造方法により、割れの発生を抑制することができる Ga_2O_3 単結晶基板を製造するための Ga_2O_3 単結晶を得ることができる。

[0056] さらに上記 $G a_2O_3$ 単結晶の製造方法は、上述した工程を窒素雰囲気下で実行することもできる。すなわち上記 $G a_2O_3$ 単結晶の製造方法は、窒素雰囲気下で実行され、次の工程を含むことができる。上記製造方法は、円筒状の坩堝と、上記坩堝の外周を包囲するように配置される加熱装置とを少なくとも備える単結晶成長装置（以下、「 $G a_2O_3$ 単結晶成長装置」とも記す）を準備する工程と、上記坩堝の底部に上記 $G a_2O_3$ 単結晶からなる種結晶を収容し、かつ上記坩堝内の上記種結晶よりも上部に塊状または粉末状の $G a_2O_3$ 多結晶、 n 型ドーパント、および B_2O_3 を収容する工程と、上記加熱装置で上記坩堝を加熱することにより、上記種結晶の一部を融解し、かつ上記種結晶の一部および上記 $G a_2O_3$ 多結晶に由来する $G a_2O_3$ が第 1 濃度で、上記 n 型ドーパントが第 2 濃度でそれぞれ上記 B_2O_3 に溶解した溶液を得るとともに、上記溶液と上記種結晶の残部とを接触させる工程と、上記溶液から上記種結晶の残部上に結晶を成長させることにより $G a_2O_3$ 単結晶を得る工程とを含む。この態様における上記坩堝は、熱分解窒化ホウ素（ pBN ）からなる。上記三酸化ニガリウム単結晶におけるホウ素の濃度は、 $GDMS$ において 4 質量 ppm 以上 200 質量 ppm 以下である。このような特徴を有する $G a_2O_3$ 単結晶の製造方法においても、割れの発生を抑制することができる $G a_2O_3$ 単結晶基板を製造するための $G a_2O_3$ 単結晶を得ることができる。

[0057] 図 4 は、本実施形態に係る三酸化ニガリウム単結晶の製造方法を含む三酸化ニガリウム単結晶基板の製造方法の一例を示すフローチャートである。本実施形態に係る $G a_2O_3$ 単結晶の製造方法は、たとえば図 4 のフローチャートに示す $G a_2O_3$ 単結晶製造工程 $S100$ として、 $G a_2O_3$ 単結晶基板の製造方法に含まれることが好ましい。図 4 によれば、本実施形態に係る $G a_2O_3$ 単結晶基板の製造方法は、 $G a_2O_3$ 単結晶製造工程 $S100$ と、 $G a_2O_3$ 単結晶基板製造工程 $S200$ とを含む。そのうち $G a_2O_3$ 単結晶製造工程 $S100$ は、円筒状の坩堝と、上記坩堝の外周を包囲するように配置される加熱装置とを少なくとも備える $G a_2O_3$ 単結晶成長装置を準備する工程（第 1 工程：準備工程 $S110$ ）を含む。準備工程 $S110$ においては、上記 $G a_2O_3$ 単結晶成長

装置に加え、上記Ga₂O₃単結晶からなる種結晶、塊状または粉末状のGa₂O₃多結晶、n型ドーパント、および固体のB₂O₃も準備されることが好ましい。Ga₂O₃単結晶製造工程S100は、上記坩堝の底部に上記種結晶を收容し、かつ上記坩堝内の上記種結晶よりも上部に上記Ga₂O₃多結晶、上記n型ドーパント、および上記B₂O₃を收容する工程（第2工程：原材料收容工程S120）を含む。Ga₂O₃単結晶製造工程S100は、上記加熱装置で上記坩堝を加熱することにより、上記種結晶の一部を融解し、かつ上記種結晶の一部および上記Ga₂O₃多結晶に由来するGa₂O₃が第1濃度で、上記n型ドーパントが第2濃度でそれぞれ上記B₂O₃に溶解した溶液を得るとともに、上記溶液と上記種結晶の残部とを接触させる工程（第3工程：原材料溶融工程S130）を含む。さらにGa₂O₃単結晶製造工程S100は、上記溶液から上記種結晶の残部上に結晶を成長させることによりGa₂O₃単結晶を得る工程（第4工程：Ga₂O₃単結晶成長工程S140）を含む。Ga₂O₃単結晶成長工程S140を実行する雰囲気は、坩堝の材質によって窒素雰囲気または大気雰囲気とする。

[0058] 本発明者らは、上述した特性を備えるGa₂O₃単結晶基板を構成するGa₂O₃単結晶を結晶成長させるための方法に関し、坩堝内で液体状態のB₂O₃中にGa₂O₃を溶解させた後、これを冷却することによって、上記B₂O₃とGa₂O₃との間の溶解度差よりGa₂O₃単結晶を析出させて得ることに注目した。この場合、析出するGa₂O₃単結晶中に僅かにB₂O₃が取り込まれることを知見した。さらにBを所定の濃度で含むGa₂O₃単結晶からGa₂O₃単結晶基板を得た場合、当該Ga₂O₃単結晶基板において割れの発生が抑制されることを知見し、本実施形態に係るGa₂O₃単結晶の製造方法に到達した。

[0059] 本明細書において「n型ドーパント」とは、ドーパントとしてGa₂O₃単結晶基板に含まれることにより、導電型としてn型（電子供与型）の特性をGa₂O₃単結晶基板に付与することができる元素の酸化物をいう。上記Ga₂O₃単結晶基板にn型（電子供与型）の特性を付与することができる元素としては、スズ（Sn）、ケイ素（Si）、またはゲルマニウム（Ge）を例示す

ることができる。

[0060] 以下、図4および図5を参照することにより、上記Ga₂O₃単結晶成長装置の概要およびGa₂O₃単結晶製造工程S100が、それぞれ説明される。図5は、本実施形態に係る三酸化二ガリウム単結晶の製造方法に用いる製造装置を説明する模式図である。本実施形態に係るGa₂O₃単結晶の製造方法（Ga₂O₃単結晶製造工程S100）においては、たとえば図5に示すGa₂O₃単結晶成長装置が用いられる。

[0061] <Ga₂O₃単結晶成長装置>

図5に示すように、Ga₂O₃単結晶成長装置は、上述した坩堝2と、坩堝2を保持する坩堝保持用ステージ8と、坩堝2および坩堝保持用ステージ8を支持する下軸9と、坩堝2を加熱する加熱装置1とを備える。さらにGa₂O₃単結晶成長装置は、坩堝2を密閉するための蓋体3を有する。蓋体3は、Ga₂O₃単結晶成長工程S140において、坩堝2内のB₂O₃中にGa₂O₃およびn型ドーパントを溶解させた溶液52（以下、「B₂O₃-Ga₂O₃溶液52」とも記す）から、加熱によってB₂O₃が外部へ蒸散することを防ぐ機能を有する。Ga₂O₃単結晶成長装置は、坩堝2内にGa₂O₃多結晶およびn型ドーパントを投入するためのノズルを有する。上記ノズルは、第1ノズル41および第2ノズル42からなり、それぞれ外部から蓋体3を貫通することによって先端が坩堝2内に位置する。第1ノズル41は、外部より坩堝2内にGa₂O₃多結晶を供給するための供給路として機能する。第2ノズル42は、外部より坩堝2内にn型ドーパントを供給するための供給路として機能する。

[0062] 本実施形態に係るGa₂O₃単結晶の製造方法においては、図示を省略するが、上述したGa₂O₃単結晶成長装置に加え、Ga₂O₃単結晶成長工程S140を実行する雰囲気を窒素雰囲気とする目的で、坩堝2、蓋体3、第1ノズル41および第2ノズル42、坩堝保持用ステージ8、下軸9、ならびに加熱装置1を収容することができるチャンバーが準備される場合がある。チャンバーの寸法および材質等は、Ga₂O₃単結晶成長装置等を収容することができ、かつ内部の雰囲気を窒素雰囲気とすることができる大きさおよび材質等を

有する限り、特に制限されない。さらにチャンバーは、その側壁の熱透過率がよい場合、上記 Ga_2O_3 単結晶成長装置のうち加熱装置をチャンバーの外側に配置することも可能である。

[0063] (加熱装置)

図5に示すように、 Ga_2O_3 単結晶成長装置において加熱装置1は、坩堝2を加熱する目的で、坩堝2の外周を包囲するように配置される。加熱装置1は、たとえば従来公知の電気式ヒータ（以下、単に「ヒータ」とも記す）を採用することができる。上記ヒータは、たとえば2体とされ、この2体が坩堝2の外周を囲むように配置される。ヒータの出力は、1体毎に独立して制御される場合がある。とりわけヒータは、とりわけ図5に示すように、1体毎に坩堝2の軸に対し垂直方向に複数の部分に分割されることにより、多段に構成される場合がある。この場合、多段に構成した部分毎にヒータの出力が独立して制御されることが好ましい。これにより坩堝2内の内容物の温度を、坩堝2の軸方向に沿って詳細に調整することができる。たとえば多段に構成した部分毎にヒータの出力を独立して制御することにより、坩堝2内にて成長する Ga_2O_3 単結晶の成長速度を安定させることができる。

[0064] (坩堝)

図5に示すように、 Ga_2O_3 単結晶成長装置において坩堝2は、円筒状である。坩堝2は、その底部において Ga_2O_3 単結晶からなる種結晶51が收容される。さらに、種結晶51上に塊状または粉末状の Ga_2O_3 多結晶、n型ドーパント、および固体の B_2O_3 が收容される。つまり坩堝2は、種結晶51、 Ga_2O_3 多結晶、n型ドーパント、および B_2O_3 を保持する機能を有する。加えて坩堝2はその内部において、後述するように $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52から Ga_2O_3 単結晶を析出させることにより、種結晶51上に Ga_2O_3 単結晶を成長させる機能を有する。

[0065] 坩堝2としては、 $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52の温度に耐え得る種々の材料が用いられる。たとえば坩堝2の材料としては、白金、ロジウムまたはイリジウムを含む白金合金、pBN等が採用され得る。とりわけ Ga_2O_3 単結晶成長

工程 S 1 4 0 を実行する雰囲気が大気雰囲気である場合、坩堝 2 は、白金からなる。これにより上記製造方法により得られる $G a_2 O_3$ 単結晶においてロジウムの濃度およびイリジウムの濃度をゼロまたは極めて低濃度（たとえば 0.1 質量 ppm 以下）とすることができる。さらに $G a_2 O_3$ 単結晶成長工程 S 1 4 0 を実行する雰囲気が窒素雰囲気である場合、坩堝 2 は、pBN からなる。この場合、 $G a_2 O_3$ 単結晶成長装置の製造コストを低減させることができる。上記製造方法により得られる $G a_2 O_3$ 単結晶においても、ロジウムの濃度およびイリジウムの濃度をゼロまたは極めて低濃度（たとえば 0.1 質量 ppm 以下）とすることもできる。坩堝 2 の内径は、製造しようとする $G a_2 O_3$ 単結晶の直径にも依るが、たとえば 90 mm 以上 165 mm 以下とすることができる。

[0066] なお図示を省略したが、 $G a_2 O_3$ 単結晶成長装置は、加熱装置 1 により加熱された坩堝 2 の温度を計測可能な熱電対を備えることができる。熱電対は、坩堝 2 の外側かつ軸方向に沿って複数配置される場合がある。熱電対は、たとえば公知の温度モニタを採用することができる。

[0067] （蓋体）

蓋体 3 は、特に限定されないが、たとえば pBN、カルシア ($C a O$) 安定化ジルコニアなどからなる場合がある。蓋体 3 は、 $G a_2 O_3$ 単結晶成長工程 S 1 4 0 において、坩堝 2 内の $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 中の $B_2 O_3$ が加熱によって外部へ蒸散されることを防ぐ目的で、坩堝 2 の上部に配置される。蓋体 3 は、ノズル（第 1 ノズル 4 1 および第 2 ノズル 4 2）が挿入される穴を有している。

[0068] （第 1 ノズルおよび第 2 ノズル）

第 1 ノズル 4 1 および第 2 ノズル 4 2 は、特に限定されないが、たとえば pBN コートカーボン、サファイアなどからなる場合がある。第 1 ノズル 4 1 および第 2 ノズル 4 2 は、上記穴を通じて蓋体 3 を貫通し、その先端を坩堝 2 内に位置させることにより、坩堝 2 の内外を連絡する。これにより第 1 ノズル 4 1 は、外部より坩堝 2 内に $G a_2 O_3$ を供給するための供給路として機

能することができる。第2ノズル42は、外部より坩堝2内にn型ドーパントを供給するための供給路として機能することができる。第1ノズル41および第2ノズル42を通じて Ga_2O_3 多結晶またはn型ドーパントを坩堝2内の $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52に供給することにより、 $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52中の Ga_2O_3 多結晶およびn型ドーパントの濃度を常に一定とすることができる。

[0069] (坩堝保持用ステージ)

Ga_2O_3 単結晶成長装置は、坩堝2を保持する坩堝保持用ステージ8を備える。坩堝保持用ステージ8は、坩堝2の底部に接して坩堝2を保持する。坩堝保持用ステージ8は、円筒形の外観を有する場合がある。坩堝保持用ステージ8の材料としては、特に限定されないが、たとえば石英、アルミナまたは炭化ケイ素などを採用することができる。坩堝保持用ステージ8の外径は、支持する坩堝2の直径にも依るが、たとえば75mm以上200mm以下である。

[0070] (下軸)

下軸9は、坩堝保持用ステージ8をその下方から支持することによって、坩堝2および坩堝保持用ステージ8を支持することができる。下軸9は、たとえば水平断面視円形または水平断面視矩形の棒状とすることができる。下軸9の材料としては、たとえばモリブデン、カーボンまたは炭化ケイ素などを採用することができる。以下、上記 Ga_2O_3 単結晶の製造方法(Ga_2O_3 単結晶製造工程S100)に含まれる各工程について説明する。ここでは、まず大気雰囲気下で実行される Ga_2O_3 単結晶製造工程S100を説明する。

[0071] < Ga_2O_3 単結晶製造工程S100>

(第1工程：準備工程S110)

図4に示すように、まず Ga_2O_3 単結晶製造工程S100においては、準備工程S110が実行される。準備工程S110は、円筒状の坩堝と、上記坩堝の外周を包囲するように配置される加熱装置とを少なくとも備える Ga_2O_3 単結晶成長装置を準備する工程である。準備工程S110においては、上述

した Ga_2O_3 単結晶成長装置のほかに、種結晶51、塊状または粉末状の Ga_2O_3 多結晶、 n 型ドーパント、および固体の B_2O_3 もそれぞれ準備されることが好ましい。種結晶51は、上述のように Ga_2O_3 単結晶からなる。 n 型ドーパントは、たとえば酸化スズ(SnO_2)、酸化ケイ素(SiO_2)等として準備されることが好ましい。種結晶51、塊状または粉末状の Ga_2O_3 多結晶、 n 型ドーパント、および固体の B_2O_3 は、市販のものを入手することにより準備されてもよい。 Ga_2O_3 単結晶成長装置を構成する坩堝2は、白金からなる。

[0072] (第2工程：原材料收容工程S120)

次に Ga_2O_3 単結晶製造工程S100においては、原材料收容工程S120が実行される。原材料收容工程S120は、上記坩堝の底部に上記種結晶を收容し、かつ上記坩堝内の上記種結晶よりも上部に上記 Ga_2O_3 多結晶、上記 n 型ドーパント、および上記 B_2O_3 を收容する工程である。原材料收容工程S120の目的は、 Ga_2O_3 単結晶成長装置を用いて結晶成長を行うための各種の原材料を坩堝2内に收容することである。原材料收容工程S120においては、まず坩堝2の底部に Ga_2O_3 単結晶からなる種結晶51が收容される。次に坩堝2に收容された種結晶51上に、塊状または粉末状の Ga_2O_3 多結晶が複数個收容され、積み重ねられる。さらに n 型ドーパント、および固体の B_2O_3 が收容される。坩堝2に收容する n 型ドーパントの量は、成長させようとする Ga_2O_3 単結晶中のドーパント濃度が適切となるように予め決定しておくことが好ましい。これにより Ga_2O_3 単結晶製造工程S100により得られる Ga_2O_3 単結晶から、 n 型の Ga_2O_3 単結晶基板が得られる。坩堝2に收容する上記 n 型ドーパントの量としては、たとえばドーパントとしての Sn 、 Si 、または Ge の原子濃度が Ga_2O_3 単結晶基板において $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下(たとえば $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下)となるように調整されることが好ましい。

[0073] (第3工程：原材料溶融工程S130)

次に Ga_2O_3 単結晶製造工程S100においては、原材料溶融工程S130が実行される。原材料溶融工程S130は、上記加熱装置で上記坩堝を加熱

することにより、上記種結晶の一部を融解し、かつ上記種結晶の一部および上記 $G a_2 O_3$ 多結晶に由来する $G a_2 O_3$ が第 1 濃度で、上記 n 型ドーパントが第 2 濃度でそれぞれ上記 $B_2 O_3$ に溶解した溶液を得るとともに、上記溶液と上記種結晶の残部とを接触させる工程である。原材料溶融工程 S 1 3 0 の目的は、 $G a_2 O_3$ 単結晶成長装置を用いて結晶成長を行うにあたり、加熱装置 1 で坩堝 2 を加熱することによって、種結晶 5 1 の一部を融解するとともに、種結晶 5 1 の一部および上記 $G a_2 O_3$ 多結晶に由来する $G a_2 O_3$ が第 1 濃度で、上記 n 型ドーパントが第 2 濃度でそれぞれ $B_2 O_3$ に溶解した $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 を得ることである。さらに $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 と種結晶 5 1 の残部とを接触させることである。これにより次工程である $G a_2 O_3$ 単結晶成長工程 S 1 4 0 において、種結晶 5 1 の残部上に $G a_2 O_3$ 単結晶を結晶成長させることができる。原材料溶融工程 S 1 3 0 においては、具体的には、種結晶 5 1、上記 $G a_2 O_3$ 多結晶、上記 n 型ドーパント、および上記 $B_2 O_3$ を収容した坩堝 2 が坩堝保持用ステージ 8 に支持される。その後、加熱装置 1 に電流が供給され、坩堝 2 が加熱される。これにより固体の $B_2 O_3$ が溶融して液体の $B_2 O_3$ となり、さらに $B_2 O_3$ が所定温度（約 $1000^{\circ}C$ ）以上となることによって、 $G a_2 O_3$ 多結晶が $B_2 O_3$ に徐々に溶解する。n 型ドーパントも $B_2 O_3$ に溶解する。続いて種結晶 5 1 の一部も融解し、 $B_2 O_3$ 中に溶解する。以上により種結晶 5 1 の残部と $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 とが接触する。

[0074] ここで第 1 濃度、つまり $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 における $B_2 O_3$ 中の $G a_2 O_3$ の濃度としては、 $20 \sim 40$ 質量%であることが好ましい。 $B_2 O_3$ 中に溶解可能となる $G a_2 O_3$ の濃度は、 $B_2 O_3$ の温度に依存する。したがって原材料溶融工程 S 1 3 0 において $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 は、 $1200 \sim 1500^{\circ}C$ に加熱されることが好ましい。この場合、第 2 濃度、つまり $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 における $B_2 O_3$ 中の n 型ドーパントの濃度としては、従来公知の $G a_2 O_3$ 単結晶の製造方法にて適用される濃度であればよく、たとえば $2 \sim 300$ 質量 ppm であることが好ましい。第 1 濃度および第 2 濃度は、後述する分析工程にて行う $G a_2 O_3$ 濃度および n 型ドーパント濃度の測定と同じ要領によ

り行うことができる。

[0075] (第4工程：G a₂O₃単結晶成長工程S 1 4 0)

次にG a₂O₃単結晶製造工程S 1 0 0においては、G a₂O₃単結晶成長工程S 1 4 0が実行される。G a₂O₃単結晶成長工程S 1 4 0は、上記溶液から上記種結晶の残部上に結晶を成長させることによりG a₂O₃単結晶を得る工程である。G a₂O₃単結晶成長工程S 1 4 0は、たとえば加熱装置1に対し坩堝2を、その軸に沿って下向き（坩堝2の底部側）に徐々に引き下げていくことにより、坩堝2において種結晶5 1側の温度が低く、B₂O₃-G a₂O₃溶液5 2側の温度が高くなるような温度勾配を形成することができる。これによりB₂O₃-G a₂O₃溶液5 2中の種結晶5 1に接触する部分において、上記B₂O₃とG a₂O₃との間の溶解度差よりG a₂O₃単結晶を析出させることにより、連続的に結晶成長させることができる。この場合、結晶格子が連続した単結晶のインゴットとしてG a₂O₃単結晶を得るために、坩堝2をその軸に沿って下向きに引下げるスピードを、たとえば1～3 mm/時とすることが好ましい。B₂O₃-G a₂O₃溶液5 2中の種結晶5 1に接触する部分（以下、「種結晶部」とも記す）の温度は、1 1 5 0～1 4 3 0℃とすることが好ましく、1 2 0 0～1 3 8 8℃とすることがより好ましい。

[0076] G a₂O₃単結晶成長工程S 1 4 0においては、上記B₂O₃とG a₂O₃との間の溶解度差よりB₂O₃-G a₂O₃溶液5 2からG a₂O₃単結晶を析出させることから、工程が進むにつれてB₂O₃-G a₂O₃溶液5 2中のG a₂O₃濃度およびn型ドーパント濃度は低下することとなる。このためG a₂O₃単結晶成長工程S 1 4 0は、上記ノズルを通じて上記蓋体により密閉された上記坩堝中の上記溶液をサンプリングすることにより、上記溶液中の上記種結晶の一部および上記G a₂O₃多結晶に由来するG a₂O₃、および上記n型ドーパントの濃度を分析する工程（以下、「分析工程」とも記す）を有することが好ましい。さらにG a₂O₃単結晶成長工程S 1 4 0は、上記G a₂O₃の濃度に関する分析結果に応じ、上記第1濃度に対しプラスマイナス5%以内の濃度となるように、上記ノズルを通じて上記坩堝中の上記溶液に上記G a₂O₃多結晶を投入する工

程（以下、「 $G a_2 O_3$ 濃度調整工程」とも記す）を有することが好ましい。 $G a_2 O_3$ 単結晶成長工程 S 1 4 0 は、上記 n 型ドーパントの濃度に関する分析結果に応じ、上記第 2 濃度に対しプラスマイナス 5 % 以内の濃度となるように、上記ノズルを通じて上記坩堝中の上記溶液に上記 n 型ドーパントを投入する工程（以下、「n 型ドーパント濃度調整工程」とも記す）とを含むことが好ましい。上記製造方法は、これらの工程を有することにより、 $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 における $G a_2 O_3$ および n 型ドーパントの濃度を、 $G a_2 O_3$ 単結晶成長工程 S 1 4 0 の初期から終期まで一定に安定させることができる。これにより、 $G a_2 O_3$ 単結晶中の B の濃度が単結晶の各部分で均一な $G a_2 O_3$ 単結晶を得ることができ、もって割れの発生を抑制することができる $G a_2 O_3$ 単結晶基板を製造するための $G a_2 O_3$ 単結晶を歩留まりよく得ることができる。

[0077] 具体的には、上記分析工程においては、 $G a_2 O_3$ 単結晶成長工程 S 1 4 0 を実行中、所定時間毎（たとえば、2 時間毎）に、第 1 ノズル 4 1 または第 2 ノズル 4 2 を通じ、蓋体 3 により密閉された坩堝 2 中の $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 を適宜の手段によりサンプリングする。サンプリングは、たとえばノズルと同じ材質のパイプを用い、第 1 ノズル 4 1 または第 2 ノズル 4 2 を通じて坩堝 2 中の $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 を 0.5 g 程度採取することにより行うことができる。さらに、この 0.5 g 程度の $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 に対し、公知の方法にて酸溶解を行った後、高周波誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma: ICP）発光分光分析法、あるいは ICP-質量分析法を用いることにより、 $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 中の $G a_2 O_3$ 、および上記 n 型ドーパントの濃度をそれぞれ分析することができる。

[0078] 上記 $G a_2 O_3$ 濃度調整工程においては、所定時間毎に行われる上記分析工程から得られる $G a_2 O_3$ の濃度に関する分析結果に応じ、上記第 1 濃度に対しプラスマイナス 5 % 以内の濃度となるように、第 1 ノズル 4 1 を通じて坩堝 2 の $B_2 O_3 - G a_2 O_3$ 溶液 5 2 に $G a_2 O_3$ 多結晶が投入される。なお上記 $G a_2 O_3$ 濃度調整工程において、 $G a_2 O_3$ 濃度の上記分析結果が第 1 濃度に対しプラス

マイナス5%以内の濃度であれば、 Ga_2O_3 多結晶は投入されない。

[0079] さらに Ga_2O_3 単結晶成長工程S140においては、上述した Ga_2O_3 単結晶の析出に伴い、 $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52中のn型ドーパント濃度も低下することとなる。このため上記n型ドーパント濃度調整工程においては、所定時間毎に行われる上記分析工程から得られる Ga_2O_3 の濃度に関する分析結果に応じ、上記第2濃度に対しプラスマイナス5%以内の濃度となるように、第2ノズル42を通じて坩堝2の $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52にn型ドーパントが投入される。なお上記n型ドーパント濃度調整工程において、n型ドーパント濃度の上記分析結果が第2濃度に対しプラスマイナス5%以内の濃度であれば、n型ドーパントは投入されない。

[0080] Ga_2O_3 単結晶成長工程S140においては、上述した Ga_2O_3 単結晶の析出に伴い、 $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52中の B_2O_3 が Ga_2O_3 単結晶中に取り込まれると同時に、昇華によって損出される場合がある。したがって $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52中の B_2O_3 の濃度が下がりすぎた場合、第1ノズル41を使用して B_2O_3 を追加することにより、 B_2O_3 の濃度を調整することもできる。

[0081] Ga_2O_3 単結晶成長工程S140においては、加熱装置1に対し坩堝2をその軸に沿って下向きに上述したスピードにて引下げることにより、坩堝2内にて $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52から Ga_2O_3 単結晶が連続して析出し、インゴットとして厚みを増すとともに、 Ga_2O_3 単結晶と $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液52との界面が蓋体3側へ上昇する。 Ga_2O_3 単結晶の結晶成長は、 Ga_2O_3 単結晶のインゴットの厚みが所望の厚みとなるまで継続される。以上により Ga_2O_3 単結晶を得ることができる。上記 Ga_2O_3 単結晶におけるホウ素の濃度は、GDMSにおいて4質量ppm以上200質量ppm以下である。上記 Ga_2O_3 単結晶におけるホウ素の濃度は、GDMSにおいて5質量ppm以上100質量ppm以下であることが好ましい。上記 Ga_2O_3 単結晶に対するGDMSは、上述した上記 Ga_2O_3 単結晶基板に対するGDMSと同じ要領により行うことができる。

[0082] ここで上記 Ga_2O_3 単結晶の製造方法は、上述した一連の工程を窒素雰囲気

下で実行することもできる。このような態様においては、 Ga_2O_3 単結晶成長装置を構成する坩堝2は、pBNからなる。さらに上述した一連の工程を窒素雰囲気下で実行するために、内部を窒素で満たしたチャンバー内に上記 Ga_2O_3 単結晶成長装置を収容する。このような特徴を有する Ga_2O_3 単結晶の製造方法においても、割れの発生を抑制することができる Ga_2O_3 単結晶基板を製造するための Ga_2O_3 単結晶を得ることができる。

[0083] [三酸化二ガリウム単結晶基板の製造方法]

< Ga_2O_3 単結晶基板製造工程S200>

本実施形態に係る Ga_2O_3 単結晶基板の製造方法は、上記 Ga_2O_3 単結晶の製造方法により得られた Ga_2O_3 単結晶を加工することにより、円形状の主表面を有する Ga_2O_3 単結晶基板を得る工程を含む。図4に示すように、上記 Ga_2O_3 単結晶基板の製造方法は、 Ga_2O_3 単結晶製造工程S100と、 Ga_2O_3 単結晶基板製造工程S200とを含む。 Ga_2O_3 単結晶基板製造工程S200の目的は、 Ga_2O_3 単結晶製造工程S100により得られた Ga_2O_3 単結晶を加工することによって、 Ga_2O_3 単結晶基板を得ることである。 Ga_2O_3 単結晶基板製造工程S200は、次の切断工程、外周研削工程、および研磨工程を含み、これらの工程がこの順で実行されることにより Ga_2O_3 単結晶基板を得ることができる。

[0084] 切断工程は、坩堝2より取り出された Ga_2O_3 単結晶のインゴットから Ga_2O_3 単結晶基板を得るために、上記インゴットを所定の厚みを有するウェーハとなるようにスライスする工程である。さらに外周研削工程は、上記ウェーハの外周を研削することにより、中心部と上記中心部の外周を囲む外周部とからなる主表面を有するウェーハを得る工程である。外周研削工程は、具体的には面取り加工を施す工程である。このため上記外周研削工程により、面取り加工が施された領域を外周部として有する主表面を得ることができる。切断工程および外周研削工程としては、従来公知の切断方法および外周研削方法を用いることができる。さらに研磨工程は、上記主表面の中心部を鏡面化する工程である。研磨工程としては、従来公知の研磨方法を用いることが

できる。研磨工程により上記中心部は、たとえばJ I S B 0681-2 : 2018に規定される表面粗さRaを20nm以下とすることができる。

[0085] [作用効果]

上記の各工程が実行されることにより、本実施形態に係るGa₂O₃単結晶基板が製造される。上記Ga₂O₃単結晶の製造方法においては、とりわけGa₂O₃単結晶成長工程S140にて、析出するGa₂O₃単結晶中に僅かにB₂O₃が取り込まれたGa₂O₃単結晶を結晶成長させることができる。これによりBを含む上記Ga₂O₃単結晶から、割れの発生を抑制することができる適切な強度を有するGa₂O₃単結晶基板を得ることができる。

実施例

[0086] 以下、実施例を挙げて本開示をより詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。本実施例では、図5に示すようなGa₂O₃単結晶製造装置を用い、図4に示すフローチャートに従ってGa₂O₃単結晶基板を製造した。以下の説明において試料11～試料19は実施例であり、試料a～試料cは比較例である。

[0087] [Ga₂O₃単結晶基板の製造]

<試料a>

上記特許文献1に開示された方法に沿って、垂直ブリッジマン（Vertical Bridgeman）法を用いることによりGa₂O₃単結晶を得た。上記Ga₂O₃単結晶を得る際には、n型ドーパントとしての酸化スズ（SnO₂）を適量添加した。さらにGa₂O₃単結晶に対し、上述した切断工程、外周研削工程、および研磨工程をこの順に実行することにより、試料aのGa₂O₃単結晶基板を得た。試料aのGa₂O₃単結晶基板の直径は、100mmであり、厚みは、650μmであった。

[0088] <試料b>

（Ga₂O₃単結晶製造工程S100における準備工程S110）

まず上記Ga₂O₃単結晶成長装置、Ga₂O₃単結晶からなる種結晶51、塊状のGa₂O₃多結晶、n型ドーパントとしてのSnO₂、および固体のB₂O₃を

従来公知の方法により準備し、あるいは市販のものを入手することにより準備した。Ga₂O₃単結晶成長装置を構成する坩堝2としては、内径が105mmであり、白金からなるものを用いた。

[0089] (Ga₂O₃単結晶製造工程S100における原材料收容工程S120)

次に従来公知の方法により、坩堝2の底部に種結晶51を收容し、かつこの種結晶51よりも上部に塊状のGa₂O₃多結晶、SnO₂、および固体のB₂O₃をこの順に收容した。具体的には、塊状のGa₂O₃多結晶を複数個收容し、積み重ねた。続いて上記Ga₂O₃多結晶上にSnO₂を添加し、かつ固体のB₂O₃を配置した。SnO₂の添加量としては、Ga₂O₃単結晶基板においてSnの原子濃度が $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となる量とした。

[0090] (Ga₂O₃単結晶製造工程S100における原材料溶融工程S130)

次に、種結晶51、塊状のGa₂O₃多結晶、SnO₂、および固体のB₂O₃を内部に收容した坩堝2を坩堝保持用ステージ8で支持した。その後、加熱装置1に電流を供給して坩堝2を加熱し、固体のB₂O₃を溶融して液体のB₂O₃とするとともに、上記B₂O₃中にGa₂O₃多結晶および種結晶51の一部、ならびにSnO₂をそれぞれ溶解することによりB₂O₃-Ga₂O₃溶液52を調製した。B₂O₃-Ga₂O₃溶液52におけるB₂O₃中のGa₂O₃の濃度である第1濃度については、20質量%とした。上記B₂O₃中のSnO₂の濃度である第2濃度については、100質量ppmとした。次いで種結晶51の残部とB₂O₃-Ga₂O₃溶液52とを、その界面にて接触させた。

[0091] (Ga₂O₃単結晶製造工程S100におけるGa₂O₃単結晶成長工程S140)

次に、加熱装置1に対し坩堝2を、その軸に沿って下向き（底部側）に徐々に引下げていくことにより、坩堝2において種結晶51側の温度が低く、B₂O₃-Ga₂O₃溶液52側の温度が高くなるような温度勾配とした。これによりB₂O₃-Ga₂O₃溶液52中の種結晶51に接触する部分である種結晶部において、上記B₂O₃とGa₂O₃との間の溶解度差よりGa₂O₃単結晶を析出させ、連続的に結晶成長させた。さらに、この操作をGa₂O₃単結晶の厚みが3

0 mmとなるまで継続した。種結晶部の温度については1100℃とした。坩堝2をその軸に沿って下向きに引下げるスピードについては2 mm/時とした。以上によりGa₂O₃単結晶のインゴットを得た。

[0092] Ga₂O₃単結晶成長工程S140においては、上述した分析工程、Ga₂O₃濃度調整工程、およびn型ドーパント濃度調整工程を実行した。これによりB₂O₃-Ga₂O₃溶液52におけるGa₂O₃およびn型ドーパントの濃度を、Ga₂O₃単結晶成長工程S140の初期から終期までプラスマイナス5%以内の濃度となるように制御した。

[0093] (Ga₂O₃単結晶基板製造工程S200)

最後に、Ga₂O₃単結晶成長工程S140において得たGa₂O₃単結晶のインゴットに対し、切断工程、外周研削工程、および研磨工程の各工程において加工することによって、Ga₂O₃単結晶基板を得た。まず切断工程においては、従来公知の方法を用いて上記インゴットを700 μmの厚みを有するウェーハとなるようにスライスした。外周研削工程においては、従来公知の方法を用いて上記ウェーハの外周に面取り加工を施すように研削することにより、中心部と上記中心部の外周を囲む外周部とからなる主表面を有するウェーハを得た。さらに研磨工程においては、従来公知の研磨方法を用いて上記中心部を研磨し、上記中心部において、たとえばJIS B 0681-2:2018に規定される表面粗さRaを0.2 nmとした。

[0094] 以上により試料bのGa₂O₃単結晶基板を製造した。試料bのGa₂O₃単結晶基板の直径は、100 mmであり、厚みは、650 μmであった。

[0095] <試料c>

原材料溶融工程S130において調製したB₂O₃-Ga₂O₃溶液52における第1濃度を、25質量%とし、Ga₂O₃単結晶成長工程S140において種結晶部の温度を1500℃としたこと以外、試料bと同じ要領とすることにより、試料cのGa₂O₃単結晶基板を製造した。試料cのGa₂O₃単結晶基板の直径は、100 mmであり、厚みは、650 μmであった。

[0096] <試料11>

原材料溶融工程 S 1 3 0 において調製した $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液 5 2 における第 1 濃度を、20 質量%とし、 Ga_2O_3 単結晶成長工程 S 1 4 0 において種結晶部の温度を $1200^{\circ}C$ としたこと以外、試料 b と同じ要領とすることにより、試料 1 1 の Ga_2O_3 単結晶基板を製造した。試料 1 1 の Ga_2O_3 単結晶基板の直径は、100 mm であり、厚みは、 $650\mu m$ であった。

[0097] <試料 1 2>

Ga_2O_3 単結晶成長工程 S 1 4 0 において種結晶部の温度を $1273^{\circ}C$ としたこと以外、試料 1 1 と同じ要領とすることにより、試料 1 2 の Ga_2O_3 単結晶基板を製造した。試料 1 2 の Ga_2O_3 単結晶基板の直径は、100 mm であり、厚みは、 $650\mu m$ であった。

[0098] <試料 1 3>

原材料溶融工程 S 1 3 0 において調製した $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液 5 2 における第 1 濃度を、25 質量%とし、 Ga_2O_3 単結晶成長工程 S 1 4 0 において種結晶部の温度を $1323^{\circ}C$ としたこと以外、試料 1 1 と同じ要領とすることにより、試料 1 3 の Ga_2O_3 単結晶基板を製造した。試料 1 3 の Ga_2O_3 単結晶基板の直径は、100 mm であり、厚みは、 $650\mu m$ であった。

[0099] <試料 1 4>

準備工程 S 1 1 0 において単結晶成長装置を収容するチャンバー、および pBN からなる坩堝 2 を準備したこと、原材料溶融工程 S 1 3 0 および Ga_2O_3 単結晶成長工程 S 1 4 0 を窒素雰囲気下で実行したこと、ならびに Ga_2O_3 単結晶成長工程 S 1 4 0 において種結晶部の温度を $1348^{\circ}C$ としたこと以外、試料 1 3 と同じ要領とすることにより、試料 1 4 の Ga_2O_3 単結晶基板を製造した。試料 1 4 の Ga_2O_3 単結晶基板の直径は、100 mm であり、厚みは、 $650\mu m$ であった。

[0100] <試料 1 5>

Ga_2O_3 単結晶成長工程 S 1 4 0 において種結晶部の温度を $1368^{\circ}C$ としたこと以外、試料 1 3 と同じ要領とすることにより、試料 1 5 の Ga_2O_3 単結晶基板を製造した。試料 1 5 の Ga_2O_3 単結晶基板の直径は、100 mm であ

り、厚みは、650 μ mであった。

[0101] <試料16>

Ga₂O₃単結晶成長工程S140において種結晶部の温度を1388 $^{\circ}$ Cとしたこと以外、試料13と同じ要領とすることにより、試料16のGa₂O₃単結晶基板を製造した。試料16のGa₂O₃単結晶基板の直径は、100mmであり、厚みは、650 μ mであった。

[0102] <試料17>

準備工程S110において内径が160mmの坩堝2を準備したこと、Ga₂O₃単結晶成長工程S140において種結晶部の温度を1273 $^{\circ}$ Cとしたこと以外、試料13と同じ要領とすることにより、試料17のGa₂O₃単結晶基板を製造した。試料17のGa₂O₃単結晶基板の直径は、150mmであり、厚みは、680 μ mであった。

[0103] <試料18>

Ga₂O₃単結晶成長工程S140において種結晶部の温度を1323 $^{\circ}$ Cとしたこと以外、試料17と同じ要領とすることにより、試料18のGa₂O₃単結晶基板を製造した。試料18のGa₂O₃単結晶基板の直径は、150mmであり、厚みは、680 μ mであった。

[0104] <試料19>

準備工程S110において単結晶成長装置を収容するチャンバー、およびpBNからなる坩堝2を準備したこと、原材料溶融工程S130およびGa₂O₃単結晶成長工程S140を窒素雰囲気下で実行したこと、Ga₂O₃単結晶成長工程S140において種結晶部の温度を1388 $^{\circ}$ Cとしたこと以外、試料17と同じ要領とすることにより、試料19のGa₂O₃単結晶基板を製造した。試料19のGa₂O₃単結晶基板の直径は、150mmであり、厚みは、680 μ mであった。

[0105] [GDMSによる組成分析]

試料a~試料c、および試料11~試料19のGa₂O₃単結晶基板に対し、上述したGDMSを用いた組成分析方法を実行することにより、上記Ga₂O₃

単結晶基板に含まれるホウ素（B）の濃度を測定した。結果を表1に示す。表1に示す各元素の濃度の単位は、質量ppmである。また表1中の「<0.3」は、0.3質量ppm未満であったことを意味する。

[0106] [ナノインデンテーション硬さの測定]

試料a～試料c、および試料11～試料19のGa₂O₃単結晶基板に対し、上述した測定方法を実行することにより、主表面上の所定の5箇所におけるナノインデンテーション硬さをそれぞれ求めた。上述した測定方法を実行するために用いた測定装置および測定条件は、次のとおりである。

[0107] 使用装置：ナノインデント（商品名：「Bruker Hysitron T1980 トライポインデント」、ブルカージャパン株式会社製）

使用圧子：バーコピッチ圧子

最大荷重：10mN

測定雰囲気：大気

測定温度：室温（25℃）

圧子稜線の少なくとも一辺とGa₂O₃単結晶の[100]方向を上記主表面に投影した方向との交差角：0～10°。

[0108] 同一の基板で同一の箇所を3回測定して求めた3つの測定値の平均値をナノインデンテーション硬さとし、これを主表面上の所定の5箇所それぞれ求めた。さらに上記5箇所求めた合計5つのナノインデンテーション硬さから、その平均値（単位は、GPa）を求めた。主表面上の所定の5箇所それぞれにおけるナノインデンテーション硬さの最大値と最小値との差分（表1において「最大最小差」と記す）も求めた。上記の所定の5箇所とは、以下の主表面上の位置をいう。すなわち上記主表面の中心から、上記中心部と上記外周部との境界までの長さをrとし、上記中心を通り、上記主表面上の互いに直交する2軸をX軸およびY軸とし、かつ上記Y軸を上記Ga₂O₃単結晶のb軸とすると、上記9箇所の上記X軸および上記Y軸の座標（X、Y）は、（0、0）、（r-5、0）、（0、r-5）、（-（r-5）、0）、および（0、-（r-5））である。上記r、ならびに上記座標（X、

Y) 中のXおよびYの単位はmmである。試料a、試料b、試料c、および試料11～試料16の上記rは、48mmである。試料17～試料19の上記rは、74mmである。結果を表1に示す。

[0109] [割れ荷重テスト]

試料a～試料c、および試料11～試料19のGa₂O₃単結晶基板に対し、主表面の中心にフォースゲージを用いて荷重をかけることにより、上記基板が割れる荷重を調べた。結果を表1に示す。測定された荷重が大きいほど、割れにくいと評価することができる。上述した割れ荷重テストを実行するのに用いたフォースゲージおよびアタッチメントは、次のとおりである。

フォースゲージ：「PS-200N（型式）」、株式会社イマダ製、最大荷重200N

アタッチメント：円錐形（S-3）。

[0110] [比抵抗、キャリア濃度、および電子移動度]

試料a～試料c、および試料11～試料19のGa₂O₃単結晶基板に対し、上記基板の中央部を用いて作製したホール測定用サンプルを作製し、それぞれのホール測定用サンプルに対して上述した測定方法を実行することにより、各試料における比抵抗、キャリア濃度、および電子移動度を求めた。結果を表2に示す。

[0111]

[表1]

Table. 1

	直径 (mm)	Ga ₂ O ₃ 濃度 (質量%)	種結晶 部温度 (°C)	B 濃度 (質量 ppm)	ナインデーション硬さ		割れ 荷重 (N)
					平均値 (GPa)	最大最小差 (GPa)	
試料 a	100	—	—	<0.3	14.0	3.0	80
試料 b	100	20	1100	1	14.1	3.0	80
試料 c	100	25	1500	1000	25.0	4.0	82
試料 11	100	20	1200	4	14.9	2.5	96
試料 12	100	20	1273	5	15.0	2.4	102
試料 13	100	25	1323	50	17.1	1.0	115
試料 14	100	25	1348	100	18.4	1.5	120
試料 15	100	25	1368	150	19.4	2.0	110
試料 16	100	25	1388	200	20.2	2.5	100
試料 17	150	25	1273	4	15.0	2.5	90
試料 18	150	25	1323	5	17.4	1.0	120
試料 19	150	25	1388	200	21.0	2.5	95

[0112] [表2]

Table. 2

	比抵抗 (Ω·cm)	キャリア濃度 (cm ⁻³)	電子移動度 (cm ² /V·s)
試料 a	0.024	3.8 × 10 ¹⁸	69
試料 b	0.024	3.9 × 10 ¹⁸	67
試料 c	0.014	5.0 × 10 ¹⁸	89
試料 11	0.028	3.6 × 10 ¹⁸	62
試料 12	0.028	3.6 × 10 ¹⁸	62
試料 13	0.027	3.6 × 10 ¹⁸	64
試料 14	0.029	3.6 × 10 ¹⁸	60
試料 15	0.030	3.6 × 10 ¹⁸	58
試料 16	0.029	3.6 × 10 ¹⁸	60
試料 17	0.010	5.0 × 10 ¹⁷	1250
試料 18	0.010	5.0 × 10 ¹⁷	1250
試料 19	0.012	4.8 × 10 ¹⁷	1085

[0113] [考察]

表1および表2によれば、試料11～試料19の Ga_2O_3 単結晶基板は、いずれもGDMSにおいてBの濃度が4質量ppm以上200質量ppm以下であった。この場合、ナノインデンテーション硬さは、平均値がいずれも14.8GPa以上22.0GPa以下であって、割れ荷重が90N以上を示した。これに対し試料a～試料cの Ga_2O_3 単結晶基板は、いずれもGDMSにおいてBの濃度が4質量ppm未満、または200質量ppmを超えた。この場合、ナノインデンテーション硬さは、平均値が14.8GPa未満、あるいは22.0GPa超となり、割れ荷重が90N未満を示した。したがって、試料11～試料19の Ga_2O_3 単結晶基板は、割れの発生が抑制されることが示唆された。

[0114] 図6は、実施例にて作製した三酸化ニガリウム単結晶基板におけるナノインデンテーション硬さと割れ荷重との関係を示すグラフである。とりわけ図6によれば、 Ga_2O_3 単結晶基板は、ナノインデンテーション硬さが14.8GPa以上22.0GPa以下の範囲にあるとき、割れ荷重が90N以上を示すことが理解される。

[0115] 以上のように本開示の実施形態および実施例について説明を行ったが、上述の各実施形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0116] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施の形態および実施例ではなく請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味、および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0117] 100 三酸化ニガリウム単結晶基板 (Ga_2O_3 単結晶基板)、O 中心、r 主表面の中心から中心部と外周部との境界までの長さ、10 主表面、11 中心部、12 外周部、13 境界、21 電極、1 加熱装置、2 坩堝、3 蓋体、41 第1ノズル、42 第2ノズル、51 種結晶、52 $B_2O_3-Ga_2O_3$ 溶液、8 坩堝保持用ステージ、9 下軸、O 中心

、 r 主表面の中心から中心部と外周部との境界までの長さ、S100 $G a_2O_3$ 単結晶製造工程、S110 準備工程、S120 原材料収容工程、S130 原材料溶融工程、S140 $G a_2O_3$ 単結晶成長工程、S200 $G a_2O_3$ 単結晶基板製造工程。

請求の範囲

- [請求項1] 円形状の主表面を有する三酸化ニガリウム単結晶基板であって、
前記三酸化ニガリウム単結晶基板の直径は、100mm以上であり、
、
前記三酸化ニガリウム単結晶基板の厚みは、600 μ m以上であり、
、
前記三酸化ニガリウム単結晶基板は、ホウ素を含み、
前記ホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において4質量ppm以上200質量ppm以下である、三酸化ニガリウム単結晶基板。
- [請求項2] 前記ホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において5質量ppm以上100質量ppm以下である、請求項1に記載の三酸化ニガリウム単結晶基板。
- [請求項3] 前記主表面は、三酸化ニガリウム単結晶の(001)面であり、
前記主表面は、その中心を含む中心部と、前記中心部を囲む外周部とを有し、
前記外周部は、面取り加工が施された領域であり、
バーコピッチ圧子を用いたナノインデンテーション法に従って、最大荷重を10mNとし、かつ圧痕の一辺と、前記三酸化ニガリウム単結晶の[100]方向を前記主表面に投影した方向との交差角が0°以上10°以下となるように荷重を付与する条件の下で、前記主表面上の5箇所にて測定したナノインデンテーション硬さは、いずれも14.8GPa以上22.0GPa以下であり、
前記主表面の前記中心から、前記中心部と前記外周部との境界までの長さを r とし、前記中心を通り、前記主表面上の互いに直交する2軸をX軸およびY軸とし、かつ前記Y軸を前記三酸化ニガリウム単結晶のb軸とすると、前記X軸および前記Y軸で規定される前記5箇所の座標(X、Y)は、(0, 0)、($r-5$, 0)、(0, $r-5$)、($-(r-5)$, 0)、および(0, $-(r-5)$)であり、前

記 r 、ならびに前記座標 (X 、 Y) 中の X および Y の単位は mm である、請求項 1 または請求項 2 に記載の三酸化二ガリウム単結晶基板。

[請求項4] 前記三酸化二ガリウム単結晶基板は、ロジウムおよびイリジウムの両方またはいずれか一方を含み、

前記ロジウムの濃度および前記イリジウムの濃度は、いずれもグロー放電質量分析において 0.1 質量 ppm 以下である、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の三酸化二ガリウム単結晶基板。

[請求項5] Van der Pauw 法によるホール測定において 25°C にて測定される前記三酸化二ガリウム単結晶基板の比抵抗は、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、

Van der Pauw 法によるホール測定において 25°C にて測定される前記三酸化二ガリウム単結晶基板のキャリア濃度は、 $4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上 $1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下であり、

Van der Pauw 法によるホール測定において 25°C にて測定される前記三酸化二ガリウム単結晶基板の電子移動度は、 $0.2 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上 $15000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下である、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の三酸化二ガリウム単結晶基板。

[請求項6] 三酸化二ガリウム単結晶の製造方法であって、

前記製造方法は、大気雰囲気下で実行され、かつ

円筒状の坩堝と、前記坩堝の外周を包囲するように配置される加熱装置とを少なくとも備える単結晶成長装置を準備する工程と、

前記坩堝の底部に前記三酸化二ガリウム単結晶からなる種結晶を収容し、かつ前記坩堝内の前記種結晶よりも上部に塊状または粉末状の三酸化二ガリウム多結晶、 n 型ドーパント、および酸化ホウ素を収容する工程と、

前記加熱装置で前記坩堝を加熱することにより、前記種結晶の一部を融解し、かつ前記種結晶の一部および前記三酸化二ガリウム多結晶に由来する三酸化二ガリウムが第 1 濃度で、前記 n 型ドーパントが第

2濃度でそれぞれ前記酸化ホウ素に溶解した溶液を得るとともに、前記溶液と前記種結晶の残部とを接触させる工程と、

前記溶液から前記種結晶の残部上に結晶を成長させることにより三酸化ニガリウム単結晶を得る工程とを含み、

前記坩堝は、白金からなり、

前記三酸化ニガリウム単結晶におけるホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において4質量ppm以上200質量ppm以下である、三酸化ニガリウム単結晶の製造方法。

[請求項7]

三酸化ニガリウム単結晶の製造方法であって、

前記製造方法は、窒素雰囲気下で実行され、かつ

円筒状の坩堝と、前記坩堝の外周を包囲するように配置される加熱装置とを少なくとも備える単結晶成長装置を準備する工程と、

前記坩堝の底部に前記三酸化ニガリウム単結晶からなる種結晶を收容し、かつ前記坩堝内の前記種結晶よりも上部に塊状または粉末状の三酸化ニガリウム多結晶、n型ドーパント、および酸化ホウ素を收容する工程と、

前記加熱装置で前記坩堝を加熱することにより、前記種結晶の一部を融解し、かつ前記種結晶の一部および前記三酸化ニガリウム多結晶に由来する三酸化ニガリウムが第1濃度で、前記n型ドーパントが第2濃度でそれぞれ前記酸化ホウ素に溶解した溶液を得るとともに、前記溶液と前記種結晶の残部とを接触させる工程と、

前記溶液から前記種結晶の残部上に結晶を成長させることにより三酸化ニガリウム単結晶を得る工程とを含み、

前記坩堝は、熱分解窒化ホウ素からなり、

前記三酸化ニガリウム単結晶におけるホウ素の濃度は、グロー放電質量分析において4質量ppm以上200質量ppm以下である、三酸化ニガリウム単結晶の製造方法。

[請求項8]

前記単結晶成長装置は、前記坩堝内に前記三酸化ニガリウム多結晶

および前記 n 型ドーパントを投入するためのノズル、および前記坩堝を密閉するための蓋体を有し、

前記蓋体は、前記ノズルが挿入される穴を有し、

前記三酸化ニガリウム単結晶を得る工程は、

前記ノズルを通じて前記蓋体により密閉された前記坩堝中の前記溶液をサンプリングすることにより、前記溶液中の前記種結晶の一部および前記三酸化ニガリウム多結晶に由来する三酸化ニガリウム、ならびに前記 n 型ドーパントの濃度を分析する工程と、

前記三酸化ニガリウムの濃度に関する分析結果に応じ、前記第 1 濃度に対しプラスマイナス 5 % 以内の濃度となるように、前記ノズルを通じて前記坩堝中の前記溶液に前記三酸化ニガリウム多結晶を投入する工程と、

前記 n 型ドーパントの濃度に関する分析結果に応じ、前記第 2 濃度に対しプラスマイナス 5 % 以内の濃度となるように、前記ノズルを通じて前記坩堝中の前記溶液に前記 n 型ドーパントを投入する工程とを含む、請求項 6 または請求項 7 に記載の三酸化ニガリウム単結晶の製造方法。

[請求項9] 請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の三酸化ニガリウム単結晶の製造方法により得た前記三酸化ニガリウム単結晶を加工することにより、円形状の主表面を有する三酸化ニガリウム単結晶基板を得る工程を含む、三酸化ニガリウム単結晶基板の製造方法。

[請求項10] 前記主表面は、三酸化ニガリウム単結晶の (001) 面であり、
前記主表面は、その中心を含む中心部と、前記中心部を囲む外周部とを有し、

前記外周部は、面取り加工が施された領域であり、

バーコピッチ圧子を用いたナノインデンテーション法に従って、最大荷重を 10 mN とし、かつ圧痕の一辺と、前記三酸化ニガリウム単結晶の [100] 方向を前記主表面に投影した方向との交差角が 0°

以上 10° 以下となるように荷重を付与する条件の下で、前記主表面上の5箇所にて測定したナノインデンテーション硬さは、いずれも 14.8 GPa 以上 22.0 GPa 以下であり、

前記主表面の前記中心から、前記中心部と前記外周部との境界までの長さを r とし、前記中心を通り、前記主表面上の互いに直交する2軸をX軸およびY軸とし、かつ前記Y軸を前記三酸化二ガリウム単結晶のb軸とすると、前記X軸および前記Y軸で規定される前記5箇所の座標 (X, Y) は、 $(0, 0)$ 、 $(r-5, 0)$ 、 $(0, r-5)$ 、 $(-(r-5), 0)$ 、および $(0, -(r-5))$ であり、前記 r 、ならびに前記座標 (X, Y) 中のXおよびYの単位はmmであり、

前記三酸化二ガリウム単結晶基板は、ロジウムおよびイリジウムの両方またはいずれか一方を含み、

前記ロジウムの濃度および前記イリジウムの濃度は、いずれもグロー放電質量分析において 0.1 質量ppm以下であり、

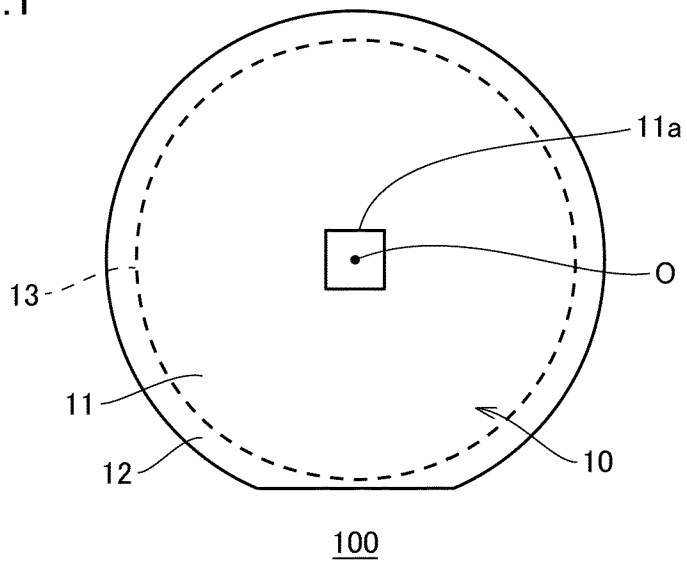
Van der Pauw法によるホール測定において 25°C にて測定される前記三酸化二ガリウム単結晶基板の比抵抗は、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、

Van der Pauw法によるホール測定において 25°C にて測定される前記三酸化二ガリウム単結晶基板のキャリア濃度は、 $4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、

Van der Pauw法によるホール測定において 25°C にて測定される前記三酸化二ガリウム単結晶基板の電子移動度は、 $0.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上 $15000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下である、請求項2に記載の三酸化二ガリウム単結晶基板。

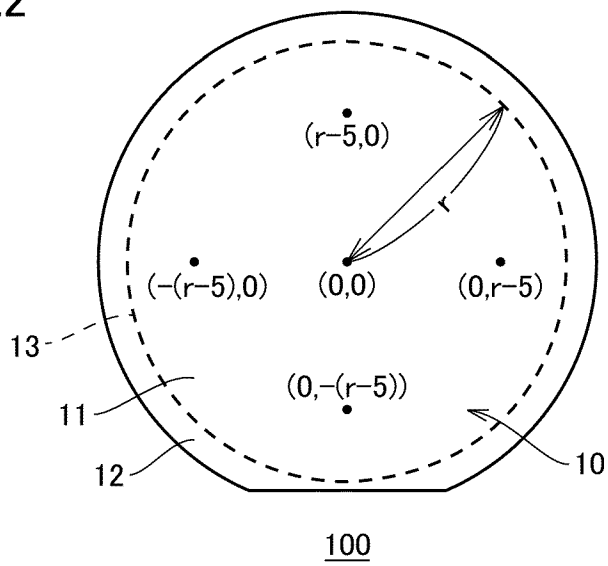
[図1]

FIG.1



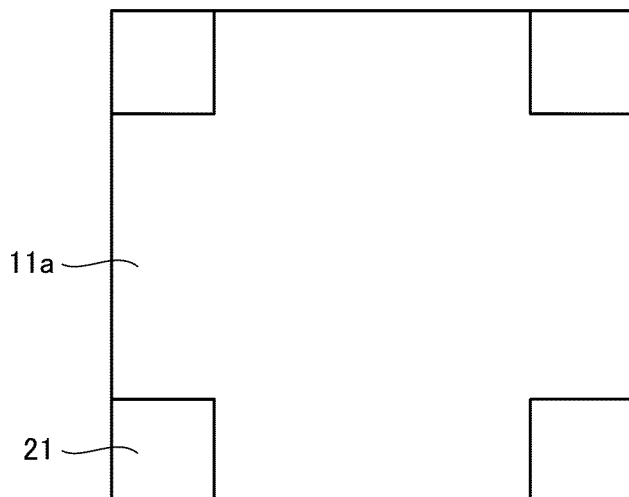
[図2]

FIG.2



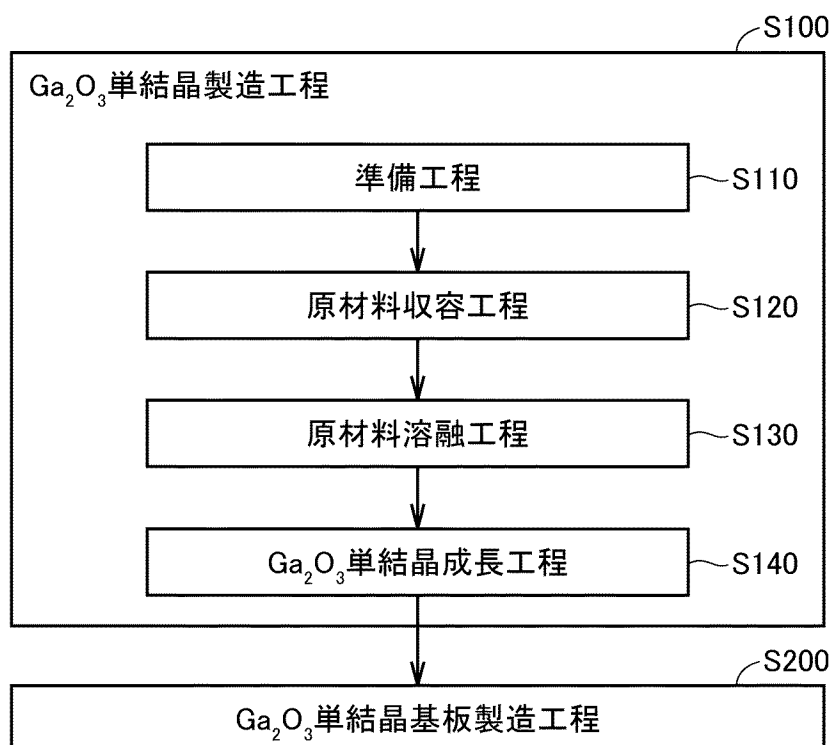
[図3]

FIG.3



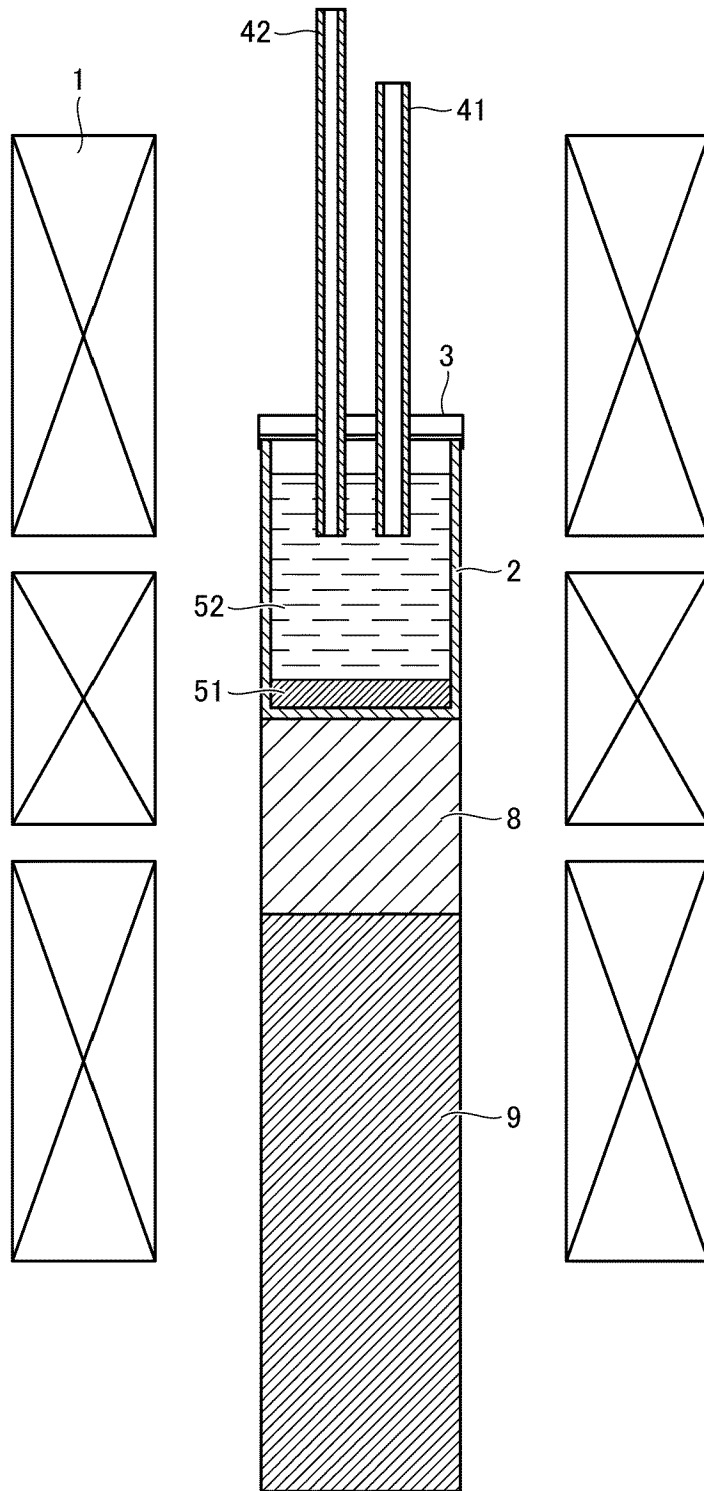
[図4]

FIG.4



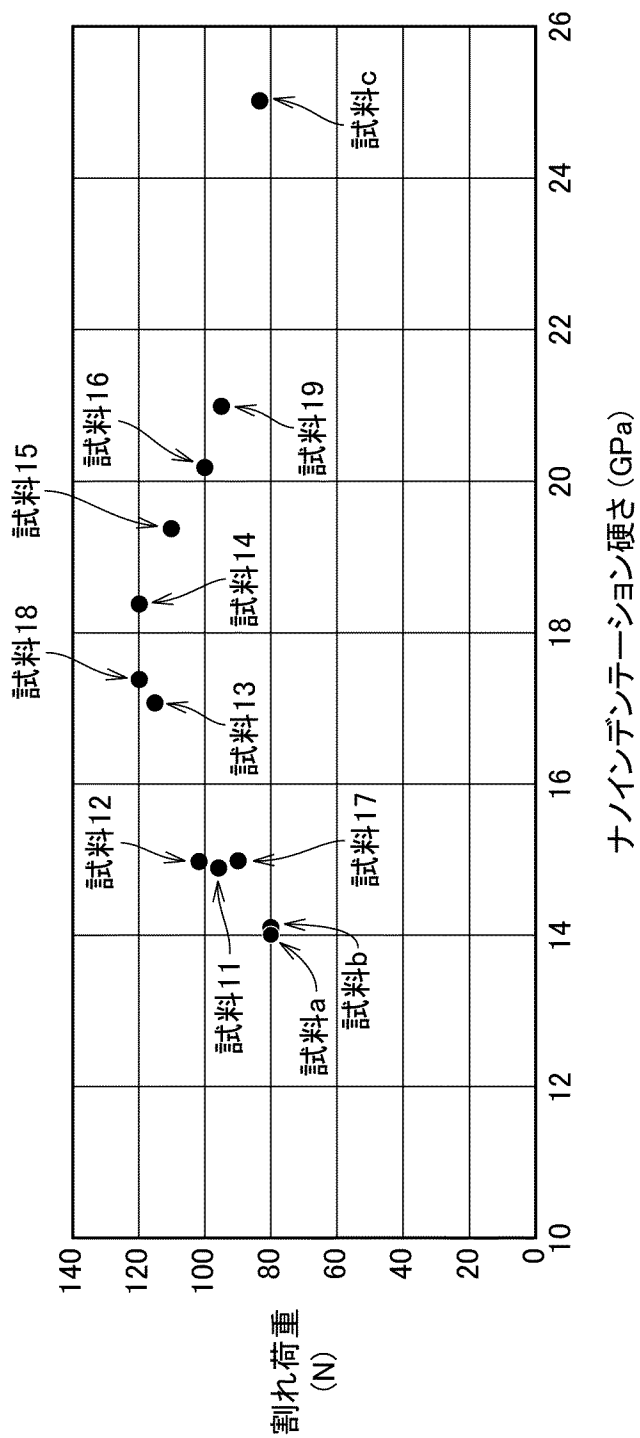
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/021097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C30B 29/16</i> (2006.01)i; <i>C01G 15/00</i> (2006.01)i; <i>C30B 11/06</i> (2006.01)i FI: C30B29/16; C30B11/06; C01G15/00		
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; C01G15/00; C30B11/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
A	JP 2020-505305 A (SHANGHAI INSTITUTE OF OPTICS AND FINE MECHANICS CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 20 February 2020 (2020-02-20) paragraphs [0014]-[0091]	1-10
A	JP 2004-182547 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 02 July 2004 (2004-07-02) paragraphs [0013]-[0026]	1-10
A	JP 2001-142039 A (TOKIN CORP.) 25 May 2001 (2001-05-25) paragraphs [0032]-[0157]	1-10
A	WO 2021/229356 A1 (SINLANNA UV TECHNOLOGIES PTE LTD.) 18 November 2021 (2021-11-18) paragraphs [0010]-[0689]	1-10
A	JP 2019-75508 A (YAZAKI CORPORATION) 16 May 2019 (2019-05-16) paragraphs [0012]-[0074]	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 09 August 2023		Date of mailing of the international search report 22 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/021097

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-505305 A	20 February 2020	US 2019/0352798 A1 paragraphs [0050]-[0080] EP 3572561 A1 CN 108342775 A KR 10-2020-0002789 A SG 11202000619W A	
JP 2004-182547 A	02 July 2004	(Family: none)	
JP 2001-142039 A	25 May 2001	(Family: none)	
WO 2021/229356 A1	18 November 2021	KR 10-2023-0010226 A TW 202143509 A	
JP 2019-75508 A	16 May 2019	US 2019/0115434 A1 paragraphs [0013]-[0077]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C30B 29/16(2006.01)i; C01G 15/00(2006.01)i; C30B 11/06(2006.01)i FI: C30B29/16; C30B11/06; C01G15/00		
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）） C30B29/16; C01G15/00; C30B11/06 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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
A	JP 2020-505305 A（中国科学院上海光学精密机械研究所）20.02.2020（2020-02-20） [0014]-[0091]	1-10
A	JP 2004-182547 A（独立行政法人物質・材料研究機構）02.07.2004（2004-07-02） [0013]-[0026]	1-10
A	JP 2001-142039 A（株式会社トーキン）25.05.2001（2001-05-25） [0032]-[0157]	1-10
A	WO 2021/229356 A1（SINLANNA UV TECHNOLOGIES PTE LTD）18.11.2021（2021-11-18） [0010]-[0689]	1-10
A	JP 2019-75508 A（矢崎総業株式会社）16.05.2019（2019-05-16） [0012]-[0074]	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的な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抵触するものではなく、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	
09.08.2023	22.08.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 今井 淳一 4G 9055 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/021097

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-505305	A	20.02.2020	US	2019/0352798	A1	
					[0050]-[0080]		
				EP	3572561	A1	
				CN	108342775	A	
				KR	10-2020-0002789	A	
				SG	11202000619W	A	
JP	2004-182547	A	02.07.2004	(ファミリーなし)			
JP	2001-142039	A	25.05.2001	(ファミリーなし)			
WO	2021/229356	A1	18.11.2021	KR	10-2023-0010226	A	
				TW	202143509	A	
JP	2019-75508	A	16.05.2019	US	2019/0115434	A1	
					[0013]-[0077]		