

(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10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/203459 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/02 (2006.01) *C30B 29/38* (2006.01)
B23K 20/00 (2006.01) *C30B 33/06* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 21/316* (2006.01)
C30B 29/04 (2006.01) *H01L 21/318* (2006.01)

INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)
[JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関
1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010253

(22) 国際出願日: 2024年3月15日(15.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-054478 2023年3月30日(30.03.2023) JP

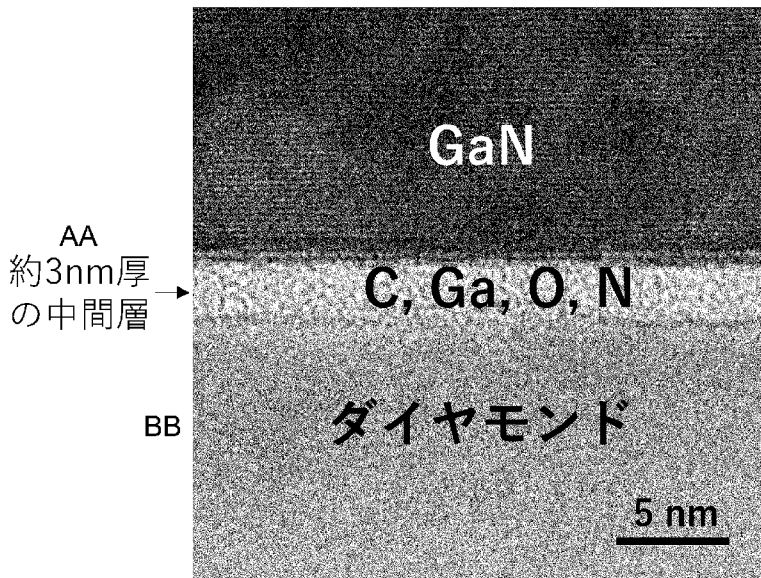
(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED

(72) 発明者: 松前 貴司 (MATSUMAE Takashi);
〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 倉島 優一(KURASHIMA Yuuichi);
〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 高木 秀樹(TAKAGI Hideki); 〒3058560
茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (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,

(54) Title: COMPOSITE COMPRISING GALLIUM NITRIDE AND DIAMOND AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 窒化ガリウムとダイヤモンドを備える複合体とその製造方法



AA Intermediate layer approximately 3 nm thick
BB Diamond

(57) Abstract: The present invention provides a production method for a composite that makes it possible to join GaN and diamond even in an air atmosphere while also suppressing deterioration of crystallinity of the diamond and GaN. Provided is a production method for a composite in which GaN and diamond are joined, said method comprising: a first substrate treatment step for performing one or more treatments from among an oxidation treatment, a nitriding treatment, and a reduction treatment on a surface of a gallium oxide layer of a first substrate to functionalize the surface of the gallium

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, 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, 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))

oxide layer, said first substrate comprising a gallium nitride layer and said gallium oxide layer, which is formed on the gallium nitride layer and is exposed; a second substrate treatment step for performing an oxidation treatment on a surface of a diamond layer of a second substrate that comprises said diamond layer, the surface of which is a (111) plane, to functionalize the surface of the diamond layer; and a joining step for imparting reaction energy to a contact part between the surface of the gallium oxide layer that has undergone the first substrate treatment step and the surface of the diamond layer which has undergone the second substrate treatment step while these surfaces are in a state of contact, thereby joining the first substrate and the second substrate.

(57) 要約: GaNとダイヤモンドの結晶性の劣化を抑えつつ、大気中でもこれらを接合できる複合体の製造方法を提供する。GaNとダイヤモンドが接合された複合体の製造方法は、窒化ガリウム層と、窒化ガリウム層上に形成され、露出した酸化ガリウム層を備える第一基材の酸化ガリウム層の表面に、酸化処理、窒化処理、および還元処理の一つ以上の処理を施して、酸化ガリウム層の表面を官能基化する第一基材処理工程と、表面が(111)面であるダイヤモンド層を備える第二基材のダイヤモンド層の表面に酸化処理を施して、ダイヤモンド層の表面を官能基化する第二基材処理工程と、第一基材処理工程を経た酸化ガリウム層の表面と、第二基材処理工程を経たダイヤモンド層の表面を接触させた状態で、この接触部に反応エネルギーを与えて、第一基材と第二基材を接合する接合工程を有する。

明 細 書

発明の名称：

窒化ガリウムとダイヤモンドを備える複合体とその製造方法

技術分野

[0001] 本願は、窒化ガリウムとダイヤモンドが、炭素、ガリウム、および酸素を含有する中間層を介して接合された複合体とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 次世代パワー半導体の基板素材として窒化ガリウム（GaN）が着目されている。そして、GaNの放熱性能を向上させるため、GaN系半導体がダイヤモンド基板に直接接合された半導体デバイスが知られている（特許文献1）。特許文献1では、GaNとダイヤモンドを接合する各表面にアルゴンビームを照射し、自然酸化膜などを除去して活性化した後、圧力 10^{-6} Pa以下の真空容器内で、GaNとダイヤモンドを直接接合している。

[0003] 特許文献1の接合方法では、GaN表面へのアルゴンビーム照射によって、GaNの結晶性が劣化してしまう。GaNの結晶性が劣化すると、GaN系半導体のデバイスとしての特性が低下する。また、ダイヤモンド表面へのアルゴンビーム照射によって、ダイヤモンドの結晶性も劣化する。ダイヤモンドは電気絶縁破壊電界が高く、GaN系半導体の絶縁担保に適切である。しかし、結晶性が劣化したダイヤモンドは電気絶縁性が低い。このため、結晶性が劣化したダイヤモンドをGaN系半導体に接合すると、GaN系半導体の動作に悪影響を及ぼす。また、特許文献1の接合方法は、高真空中で行うため、真空接合装置が必要となる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2021-13007号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本願は、このような事情に鑑みてなされたものであり、GaNとダイヤモンドの結晶性の劣化を抑えつつ、大気中でもこれらを接合できる複合体の製造方法と、結晶性の劣化が抑えられたダイヤモンドが、中間層を介して、結晶性の劣化が抑えられたGaNに接合している複合体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本願の複合体は、窒化ガリウム層と、窒化ガリウム層の表面に形成され、炭素、ガリウム、および酸素を含有する中間層と、中間層を介して、窒化ガリウム層の表面に接合されているダイヤモンド層を有する。

[0007] 本願のある態様の複合体の製造方法は、窒化ガリウム層と、窒化ガリウム層上に形成され、露出した酸化ガリウム層を備える第一基材の酸化ガリウム層の表面に、酸化処理、窒化処理、および還元処理の一つ以上の処理を施して、酸化ガリウム層の表面を官能基化する第一基材処理工程と、表面が（111）面であるダイヤモンド層を備える第二基材のダイヤモンド層の表面に酸化処理を施して、ダイヤモンド層の表面を官能基化する第二基材処理工程と、第一基材処理工程を経た酸化ガリウム層の表面と、第二基材処理工程を経たダイヤモンド層の表面を接触させた状態で、この接触部に反応エネルギーを与えて、第一基材と第二基材を接合する接合工程を有する。

[0008] 本願の他の態様の複合体の製造方法は、窒化ガリウム層と、窒化ガリウム層上に形成され、露出した酸化ガリウム層を備える第一基材の酸化ガリウム層の表面に、窒化処理を施して、酸化ガリウム層の表面を官能基化する第一基材処理工程と、表面が（100）面であるダイヤモンド層を備える第二基材のダイヤモンド層の表面に酸化処理を施して、ダイヤモンド層の表面を官能基化する第二基材処理工程と、第一基材処理工程を経た酸化ガリウム層の表面と、第二基材処理工程を経たダイヤモンド層の表面を接触させた状態で、この接触部に反応エネルギーを与えて、第一基材と第二基材を接合する接合工程を有する。

発明の効果

[0009] 本願の複合体の製造方法では、窒化ガリウム層上の酸化ガリウム層と、ダイヤモンド層に、結晶性の劣化を抑えた所定の処理をそれぞれ施して官能基化し、接合している。このため、本願の複合体の製造方法によれば、結晶性の劣化が抑えられた窒化ガリウム層とダイヤモンド層が接合された複合体が得られる。また、本願の複合体は、窒化ガリウム層とダイヤモンド層が、所定の間層を介して接合されている。このため、本願の複合体によれば、結晶性の劣化が抑えられた窒化ガリウム層とダイヤモンド層が接合された複合体が得られる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]実施例1の複合体1をダイヤモンド基板側から観察した平面画像。
[図2]実施例1の複合体2をGa₂N層側から観察した平面画像。
[図3]実施例2の複合体をダイヤモンド基板側から観察した平面画像。
[図4]実施例2の複合体の断面顕微鏡像。
[図5]実施例2の複合体の接合界面の透過型電子顕微鏡像。
[図6]実施例2の複合体の間層のエネルギー分散型X線分光スペクトル。
[図7]実施例2の複合体の接合界面付近の透過型電子顕微鏡像と元素マップ。
[図8]実施例2の複合体の間層とダイヤモンド基板の電子エネルギー損失分光スペクトル。
[図9]比較例2の付着体をダイヤモンド基板側から観察した平面画像。
[図10]比較例3の付着体をダイヤモンド基板側から観察した平面画像。
[図11]実施例3の複合体をダイヤモンド基板側から観察した平面画像。
[図12]実施例4の複合体をダイヤモンドウェハ側から観察した平面画像。
[図13]参考例のGa₂N基板のロッキングカーブ。
[図14]実施例2の還元処理前後のGa₂N層の表面のX線高電子分光スペクトル。

発明を実施するための形態

- [0011] 本願の実施形態の複合体は、窒化ガリウム層と、中間層と、ダイヤモンド層を備えている。中間層は、窒化ガリウム層の表面に形成されている。ダイ

ヤモンド層は、中間層を介して、窒化ガリウム層の表面に接合されている。より具体的には、中間層を介して、窒化ガリウム層を含有する第一基材に、ダイヤモンド層を含有する第二基材が接合されている。中間層は、炭素、ガリウム、および酸素を含有している。中間層に窒素が含有されていてもよい。第一基材としては、単結晶GaN基板、GaN層をサファイア基材表面に有するGaN／サファイア基板、GaN層をSi基材表面に有するGaN／Si基板、およびGaN層をSiC基材表面に有するGaN／SiC基板などの各種基板が挙げられる。

[0012] これらのGaN層の表面には、酸化ガリウム膜である自然酸化膜が形成されており、本実施形態では、中間層がこの酸化ガリウム膜に由来する。なお、中間層は、GaN層上の自然酸化膜以外の酸化ガリウム膜に由来していてもよい。中間層が酸化ガリウムを含有していることは、エネルギー分散型X線分析によって判定できる。窒化ガリウム層とダイヤモンド層の間の熱伝導性の低下を抑えるため、中間層の厚さは4 nm以下であることが好ましい。GaN層の表面に形成される自然酸化膜の厚さが約2 nmであることから、中間層の厚さは、2 nm以上となる場合が多い。

[0013] 特許文献1の超高真空中のスパッタ処理にて自然酸化膜を除去して接合した半導体デバイスのGaN系半導体とダイヤモンド基板の接合界面では、窒素含有量が酸素含有量より大きい。しかしながら、自然酸化膜をスパッタ処理すると、GaNの結晶性が劣化してしまう。本実施形態では、中間層がGaN層の表面の酸化ガリウム膜に由来する。このため、中間層の酸素含有量は窒素含有量より大きくなる。このように、炭素、ガリウム、および酸素を含有し、窒素含有量が酸素含有量より小さい中間層を介して第一基材と第二基材が接合されることによって、第一基材と第二基材の間のせん断強度が0.1 MPa以上となる。

[0014] 第二基材としては、単結晶ダイヤモンド基板、ダイヤモンド層をSi基材表面に有するダイヤモンド／Si基板、およびダイヤモンド層をサファイア基材表面に有するダイヤモンド／サファイア基板などの各種基板が挙げられ

る。ダイヤモンド層は、(100)面または(111)面の表面を備えていることが好ましい。また、ダイヤモンド層は、(100)面または(111)面の表面を備えているモザイク結晶であってもよい。

[0015] 本願の第一実施形態の複合体の製造方法は、第一基材処理工程と、第二基材処理工程と、接合工程を備えている。第一基材は、窒化ガリウム層と、この窒化ガリウム層上に形成され、露出した酸化ガリウム層を備えている。第一基材処理工程では、第一基材の酸化ガリウム層の表面に所定の処理を施して、酸化ガリウム層の表面を官能基化する。この所定の処理は、酸化処理、窒化処理、および還元処理の一つ以上の処理である。

[0016] この酸化処理は、酸化ガリウム層の表面に酸素原子を導入し、酸化ガリウム層を成長させる処理である。この窒化処理は、酸化ガリウム層の表面に窒素原子を導入する処理である。この還元処理は、酸化ガリウム層を薄くしながら、表面に反応性の官能基を導入する処理である。酸化処理としては、アンモニアと過酸化水素を含有する液体での処理、および反応性酸素プラズマでの処理が挙げられる。窒化処理としては、反応性窒素プラズマでの処理が挙げられる。還元処理としては、塩酸での処理が挙げられる。この塩酸での処理によって、酸化ガリウム層の表面が -OH 基、 -NH_2 基、および -Cl 基の一種以上に官能基化される。

[0017] これらの各種処理の例示は、第一実施形態の複合体の製造方法における第二基材処理工程、ならびに第二実施形態の複合体の製造方法における第一基材処理工程および第二基材処理工程でも同様である。第一基材処理工程で酸化処理または窒化処理によって官能基化された酸化ガリウム層の表面がどのような化学構造であるかは、必ずしも明らかでない。しかし、官能基化された酸化ガリウム層の表面は、第二基材処理工程で官能基化されたダイヤモンド層の表面と接合しやすい性状になっている。しかも、酸化ガリウム層の全体除去を伴わないこれらの所定の処理によって、 GaN 層の結晶性の劣化を抑えている。

[0018] 第二基材は、表面が(111)面であるダイヤモンド層を備えている。第

二基材処理工程では、第二基材のダイヤモンド層の表面に酸化処理を施して、ダイヤモンド層の表面に酸素原子を導入し、ダイヤモンド層の表面を官能基化する。酸化処理によって、ダイヤモンド層の表面には、 $C-O-C$ 基または $-OH$ 基が形成される。この官能基化されたダイヤモンド層の表面は、第一基材処理工程で官能基化された酸化ガリウム層の表面と接合しやすい性状になっている。

[0019] 接合工程では、第一基材処理工程を経た酸化ガリウム層の表面と、第二基材処理工程を経たダイヤモンド層の表面を接触させた状態で、この接触部に反応エネルギーを与えて、第一基材と第二基材を接合する。反応エネルギーとしては、熱エネルギー、光エネルギー、電気エネルギー、または化学エネルギーなどが挙げられる。本実施形態では、温度約 $200^{\circ}C$ で、第一基材と第二基材の接触部を加熱する。

[0020] 接合工程によって、酸化ガリウム層とダイヤモンド層の表面同士が接合する。接合後の酸化ガリウム層とダイヤモンド層の電子エネルギー損失分光スペクトルによれば、酸化ガリウム層とダイヤモンド層は、 $Ga-O-C$ 結合の形成によって接合されているのではなく、ダイヤモンド層の表面の C 原子が酸化ガリウム層に拡散することによって接合されていると考えられる。なお、接合工程は、真空容器内でも行えるが、大気中でも行える。このため、本実施形態の複合体の製造方法における接合工程では、真空接合装置が不要である。

[0021] 本願の第二実施形態の複合体の製造方法について説明する。本実施形態の複合体の製造方法の説明では、第一実施形態の複合体の製造方法との重複を適宜省略する。本実施形態の複合体の製造方法も、第一基材処理工程と、第二基材処理工程と、接合工程を備えている。第一基材処理工程では、窒化ガリウム層と、窒化ガリウム層上に形成され、露出した酸化ガリウム層を備える第一基材の酸化ガリウム層の表面に、窒化処理を施して、酸化ガリウム層の表面を官能基化する。第二基材処理工程では、表面が (100) 面であるダイヤモンド層を備える第二基材のダイヤモンド層の表面に酸化処理を施し

て、ダイヤモンド層の表面を官能基化する。

[0022] 表面が(100)面であるダイヤモンド(以下単に「(100)ダイヤモンド」と記載することがある)は、産業界で一般的に使用されている。しかし、(100)ダイヤモンドとGaNを接合するのは困難であった。本願発明者は、窒化ガリウム層上の酸化ガリウム層を、酸化処理および還元処理ではなく、窒化処理することによって、酸化処理した(100)ダイヤモンド表面と接合しやすくなることを見出した。接合工程では、第一実施形態の複合体の製造方法における接合工程と同様に、第一基材処理工程を経た酸化ガリウム層の表面と、第二基材処理工程を経たダイヤモンド層の表面を接触させた状態で、この接触部に反応エネルギーを与えて、第一基材と第二基材を接合する。

実施例

[0023] 実施例 1

(0001)面である表面が研磨された厚さ2 μm のGaN層をサファイア基材表面に有するGaN/サファイア基板(POWDEC社、厚さ0.635mm)を、一辺が約8mmで、その隣の一辺が約7mmの平行四辺形状に切断した。このGaN/サファイア基板のGaN層の表面を以下の手順で処理した。28%アンモニア水10mL、35%過酸化水素水10mL、および純水50mLから構成される液温75℃の処理液に、このGaN層の表面、すなわちGaNの自然酸化膜層を10分間浸漬した。その後、純水によりこのGaN層の表面を5分間洗浄した(酸化処理)。

[0024] 一方、表面が(111)面であり、厚さ0.3mmで3mm角の単結晶ダイヤモンド基板(イーディーピー社)のダイヤモンド層の表面を、GaN層の表面処理と同じ条件で処理した(酸化処理)。これらの酸化処理によって、GaN層の表面とダイヤモンド層の表面が官能基化され、これらの表面同士が接合しやすい性状になった。大気中でこのGaN層の表面とこのダイヤモンド層の表面を接触させたまま1日間経過させた後、温度200℃で2時間加熱して、GaN/サファイア基板とダイヤモンド基板が接合された、す

なわちGaN層とダイヤモンド層が接合された複合体1を得た。

[0025] 図1は、複合体1をダイヤモンド基板側から観察したときの平面画像である。図1に示すように、基板間の空乏を示す明るい部分が観察されなかった。すなわち、GaN／サファイア基板のGaN層の表面とダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面の大部分が接合されていた。複合体1のサファイア基材側から、波長248nm、エネルギー密度1000mJ/cm²のレーザー光を0.3mm×0.15mmの格子状に照射して、GaN／サファイア基板からGaN層を剥離してダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面に転写し、ダイヤモンド層がGaN層に接合された複合体2を得た。図2は、複合体2をGaN層側から観察したときの平面画像である。図2に示すように、3mm角のダイヤモンド基板表面の右側領域に、0.3mm×0.15mmの長形状の複数のGaN層が形成されていた。なお、このGaN層の厚さは2μmであった。

[0026] 実施例2

(0001)面である表面が研磨された厚さ2μmのGaN層をSi基板表面に有するGaN／Si基板（クアーズテック社、厚さ0.635mm）を、15mm×16mmの長形状に切断した。このGaN／Si基板のGaN層の表面を以下の手順で処理した。35%塩酸10mLおよび純水60mLから構成される液温70℃の処理液に、このGaN層の表面、すなわちGaNの自然酸化膜層を10分間浸漬した。その後、純水によりこのGaN層の表面を5分間洗浄した（還元処理）。

[0027] この還元処理を経たGaN層の表面（図中「HCl処理」）とこの還元処理前のGaN層の表面（図中「未処理」）のX線高電子分光スペクトルを図14に示す。図14に示すように、GaN層の表面を塩酸で処理することで、O1s軌道に由来するピークが小さくなるとともに、このピーク位置が高エネルギー側に移動している。GaN層の表面の還元処理によって、GaN層の表面の自然酸化膜層が薄くなり、Ga₂O₃よりも結合エネルギーが大きいGa-OHが形成されたことが分かる。さらに、397.7eV付近の一

NH₂基に由来するピークと、200 eV付近の-CI基に由来するピークが大きくなった。Ga-NH₂とGa-CIが形成されているのが分かる。

[0028] 一方、浸漬時の処理液の温度を70℃に変更した点を除いて実施例1と同じ条件で、表面処理されたダイヤモンド基板を得た（酸化処理）。酸化処理を施したダイヤモンド層の表面には、C-O-CまたはC-OHが形成されることが知られている。その後は実施例1と同じ方法によって、Ga_{0.5}N/Si基板のGa_{0.5}N層とダイヤモンド基板のダイヤモンド層が接合された複合体を得た。Ga_{0.5}N層の表面に形成された-OH基、-NH₂基、または-CI基と、ダイヤモンド層の表面に形成されたC-O-C基または-OH基が界面で反応してこの複合体が得られた。

[0029] 図3は、この複合体をダイヤモンド基板側から観察したときの平面画像である。図3に示すように、この複合体は、大きなGa_{0.5}N/Si基板のGa_{0.5}N層の表面に、2つの小さなダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面が接合されている。Ga_{0.5}N層とダイヤモンド層が重なっていても、Ga_{0.5}N層の表面とダイヤモンド層の表面が接合されていない部分にはニュートンリングが観察される。図3に示すように、右上のダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面は、Ga_{0.5}N層の表面に全面的に接合されており、中央下のダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面は、Ga_{0.5}N層の表面の約70%の領域に接合されていた。

[0030] レーザー光を照射して、ダイヤモンド基板、Ga_{0.5}N層、およびSi基板を通るように、この複合体を切断した。図4はこの断面の顕微鏡像である。図4に示すように、ダイヤモンド基板のダイヤモンド層とGa_{0.5}N層の接合界面には非接合部が観察されなかった。また、この複合体にレーザー光を照射して切断し、断面への集束イオンビーム照射により極薄の試料を作製した。この試料のダイヤモンド層とGa_{0.5}N層の接合界面を透過型電子顕微鏡により観察した。図5はこの接合界面の透過型電子顕微鏡像である。図5に示すように、接合界面には厚さ約3 nmの中間層が観察された。

[0031] エネルギー分散型X線分光法により、この中間層の組成を分析した。図6

は、この中間層のエネルギー分散型X線分光スペクトルである。この中間層の元素比は、C : 59.8%、Ga : 28.0%、O : 9.4%、N : 2.8%、Cl : 0.1%であり、O含有量>N含有量となっていた。さらに、この試料の接合界面付近について、エネルギー分散型X線分光法による元素マッピングを行った。図7は、この試料の接合界面付近の透過型電子顕微鏡像と、C、Ga、O、N、およびClの各元素マップである。GaN層部分はGaとNから構成され、ダイヤモンド層部分はCから構成され、接合界面では少量のOとClが観測された。

[0032] また、電子エネルギー損失分光（EELS）により、この試料の中間層とダイヤモンド層の構造を評価した。図8は、C、Ga、O、およびNについてのこの試料の中間層とダイヤモンド層の電子エネルギー損失分光スペクトルである。ダイヤモンドの結晶性が高い領域では、292 eV近辺に炭素の σ 結合（ sp^3 ）に由来するピークが観測される。この試料のダイヤモンド層内部（図中「ダイヤモンド内部」）では σ 結合のピークが観測されたが、中間層とダイヤモンド層の界面（図中「界面中間層／ダイヤモンド」）では286 eV近辺の π 結合（ sp^2 ）に特徴的なピークが観測された。また、ダイヤモンド層内部と中間層内部（図中「界面中間層内部」）では、GaとOのピークは検出されたが、Nについては有意なピークが検出されなかった。これらの結果から、中間層は、 sp^2 結合の炭素、ガリウム、および酸素から構成されていると考えられる。

[0033] 比較例1

実施例1と同じGaN／サファイア基板のGaN層の表面と、実施例1と同じ単結晶ダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面を、アセトン、エタノール、および純水の順で、それぞれ5分間洗浄した。これらのGaN／サファイア基板とダイヤモンド基板の洗浄面同士を大気中で接触させたまま1日間経過させた後、温度200℃で2時間加熱した。しかし、GaN／サファイア基板のGaN層と単結晶ダイヤモンド基板のダイヤモンド層は接合しなかった。実施例1とは異なり、酸化処理、窒化処理、および還元処理に該当

しないアセトン、エタノール、および純水の表面処理では、GaN層とダイヤモンド基板の表面同士が接合しやすい性状に変化しなかったからだと考えられる。

[0034] 比較例 2

実施例 1 と同じ GaN / サファイア基板を、一辺が約 8 mm で、その隣の一辺が約 7 mm の平行四辺形状に切断した。この GaN / サファイア基板の GaN 層の表面を、実施例 2 の GaN / サファイア基板の GaN 層の表面処理と同じ条件で処理した（還元処理）。一方、表面が（100）面であり、厚さ 0.3 mm で 5 mm 角の単結晶ダイヤモンド基板（イーディーピー社）のダイヤモンド層の表面を、実施例 1 のダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面処理と同じ条件で処理した（酸化処理）。

[0035] その後は実施例 1 と同じ方法によって、GaN / サファイア基板の GaN 層とダイヤモンド基板のダイヤモンド層が付着した付着体を得た。図 9 は、この付着体をダイヤモンド基板側から観察したときの平面画像である。図 9 に示すように、GaN / サファイア基板とダイヤモンド基板の間の空乏が明るく、ニュートンリングが観察されたことから、この付着体は、GaN 層とダイヤモンド層が全面的には接合されていなかった。

[0036] 比較例 3

実施例 1 と同じ GaN / サファイア基板を、一辺が約 8 mm で、その隣の一辺が約 7 mm の平行四辺形状に切断した。この GaN / サファイア基板の GaN 層の表面を、実施例 1 の GaN / サファイア基板の GaN 層の表面処理と同じ条件で処理した（酸化処理）。一方、比較例 2 と同じダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面を、圧力 40 Pa の酸素ガスを用いて、出力 200 W で 30 秒間のリアクティブイオンエッチング処理した（酸化処理）。

[0037] その後は実施例 1 と同じ方法によって、GaN / サファイア基板の GaN 層とダイヤモンド基板のダイヤモンド層が付着した付着体を得た。図 10 は、この付着体をダイヤモンド基板側から観察したときの平面画像である。図 10 に示すように、GaN / サファイア基板とダイヤモンド基板の間の空乏

が明るく、ニュートンリングが観察されたことから、この付着体は、GaN層とダイヤモンド層が全面的には接合されていなかった。また、この付着体は、48kPaのせん断強度を付加した際に破断した。

[0038] 実施例3

実施例1と同じGaN／サファイア基板を、一辺が約8mmで、その隣の一辺が約7mmの平行四辺形状に切断した。このGaN／サファイア基板のGaN層の表面を、実施例1のGaN／サファイア基板のGaN層の表面処理と同じ条件で処理した。さらに、このGaN層の表面を、圧力40Paの窒素ガスを用いて、出力200Wで30秒間のリアクティブイオンエッチング処理した（窒化処理）。一方、比較例2と同じダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面を、実施例1のダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面処理と同じ条件で処理した（酸化処理）。

[0039] その後は実施例1と同じ方法によって、GaN／サファイア基板のGaN層とダイヤモンド基板のダイヤモンド層が接合された複合体を得た。図11は、この複合体をダイヤモンド基板側から観察したときの平面画像である。基板間の空乏に基づく暗さは、ダイヤモンド基板の右側の一部に観察されただけだった。すなわち、この複合体では、基板同士、すなわちGaN層とダイヤモンド層の大部分が接合されていた。この複合体は、2.8MPaのせん断強度を付加した際に破断した。

[0040] 実施例4

実施例1と同じGaN／サファイア基板を、15mm×16mmの長方形形状に切断した。その後は実施例3と同様にして、GaN層の表面を窒化処理したGaN／サファイア基板を得た。一方、表面が（100）面であり、厚さ0.3mmで直径12.5mmの円形状のモザイク単結晶ダイヤモンドミニマルウェハ（イーディーピー社）のダイヤモンド層の表面を、実施例1のダイヤモンド基板のダイヤモンド層の表面処理と同じ条件で処理した（酸化処理）。

[0041] その後は実施例1と同じ方法によって、GaN／サファイア基板のGaN

層とダイヤモンドウェハのダイヤモンド層が接合された複合体を得た。図 12 は、この複合体をダイヤモンドウェハ側から観察したときの平面画像である。基板とウェハとの間の空乏に基づく暗さは、ダイヤモンドウェハの中心の左上の一部に観察されただけだった。すなわち、この複合体では、GaN 層とダイヤモンド層の大部分が接合されていた。

[0042] 参考例

実施例 1 と同じ GaN / サファイア基板の GaN 層の表面に、電圧 1.5 kV、電流 100 mA で加速した Ar 原子ビームを 120 秒間照射して、GaN 層の表面酸化膜がスパッタ除去された GaN 基板 1 を得た。また、実施例 2 と同じ方法で GaN 層の表面を還元処理した GaN 基板 2 を得た。さらに、実施例 3 と同じ方法で GaN 層の表面を窒化処理した GaN 基板 3 を得た。XRD を用いて、これらの GaN 基板の結晶性を評価した。すなわち、それぞれの GaN 基板の表面に対して入射角 0.3° で X 線を入射し、この表面から約 8 nm 離れた領域における $2\theta = 57.775$ 近辺の GaN (110) 面に由来するピークを評価した。

[0043] 図 13 は、XRD によるそれぞれの GaN 基板のロックングカーブ測定結果を示している。半値幅が大きいほど、GaN の結晶性が劣化していることを意味する。GaN 基板 1 では、in-plane XRD の半値幅が 0.333° で、ロックングカーブ測定の半値幅が 0.418° であった。また、GaN 基板 2 では、in-plane XRD の半値幅が 0.331° で、ロックングカーブ測定の半値幅が 0.395° であった。さらに、GaN 基板 3 では、in-plane XRD の半値幅が 0.330° で、ロックングカーブ測定の半値幅が 0.387° であった。

[0044] すなわち、GaN 基板 1 のように、GaN 層の表面酸化膜を除去すると、GaN 層の表面の結晶性が大きく劣化した。これに対して、GaN 基板 2 および GaN 基板 3 のように、GaN 層の表面酸化膜を完全には除去せずに、表面を官能基化すると、GaN 層の表面の結晶性の劣化が抑制できた。したがって、GaN 層の表面酸化膜に、本願の酸化処理、窒化処理、および還元

処理を施すことによって、G a N層の表面の結晶性の劣化を抑えつつ、G a N層の表面をダイヤモンド層の表面と接合しやすい性状に変化させられることがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] 窒化ガリウム層と、
 前記窒化ガリウム層の表面に形成され、炭素、ガリウム、および酸素を含有する中間層と、
 前記中間層を介して、前記窒化ガリウム層の表面に接合されているダイヤモンド層と、
 を有する複合体。
- [請求項2] 請求項1において、
 前記ダイヤモンド層が、(100)面または(111)面の表面を備えている、または(100)面または(111)面の表面を備えているモザイク結晶である複合体。
- [請求項3] 請求項2において、
 前記中間層の厚さが4 nm以下である複合体。
- [請求項4] 請求項3において、
 前記中間層の窒素含有量が酸素含有量より小さい複合体。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれかにおいて、
 前記窒化ガリウム層を含有する第一基材に、前記ダイヤモンド層を含有する第二基材が接合されており、
 前記第一基材と前記第二基材の間のせん断強度が0.1 MPa以上である複合体。
- [請求項6] 窒化ガリウム層と、前記窒化ガリウム層上に形成され、露出した酸化ガリウム層を備える第一基材の前記酸化ガリウム層の表面に、酸化処理、窒化処理、および還元処理の一つ以上の処理を施して、前記酸化ガリウム層の前記表面を官能基化する第一基材処理工程と、
 表面が(111)面であるダイヤモンド層を備える第二基材の前記ダイヤモンド層の前記表面に酸化処理を施して、前記ダイヤモンド層の前記表面を官能基化する第二基材処理工程と、
 前記第一基材処理工程を経た前記酸化ガリウム層の前記表面と、前

記第二基材処理工程を経た前記ダイヤモンド層の前記表面を接触させた状態で、この接触部に反応エネルギーを与えて、前記第一基材と前記第二基材を接合する接合工程と、

を有する複合体の製造方法。

[請求項7]

窒化ガリウム層と、前記窒化ガリウム層上に形成され、露出した酸化ガリウム層を備える第一基材の前記酸化ガリウム層の表面に、窒化処理を施して、前記酸化ガリウム層の前記表面を官能基化する第一基材処理工程と、

表面が(100)面であるダイヤモンド層を備える第二基材の前記ダイヤモンド層の前記表面に酸化処理を施して、前記ダイヤモンド層の前記表面を官能基化する第二基材処理工程と、

前記第一基材処理工程を経た前記酸化ガリウム層の前記表面と、前記第二基材処理工程を経た前記ダイヤモンド層の前記表面を接触させた状態で、この接触部に反応エネルギーを与えて、前記第一基材と前記第二基材を接合する接合工程と、

を有する複合体の製造方法。

[請求項8]

請求項6において、

前記第一基材処理工程では酸化処理を施し、

前記第一基材処理工程での酸化処理が、アンモニアと過酸化水素を含有する液体での処理である複合体の製造方法。

[請求項9]

請求項6において、

前記第一基材処理工程では窒化処理を施し、

前記窒化処理が、反応性窒素プラズマでの処理である複合体の製造方法。

[請求項10]

請求項6において、

前記第一基材処理工程では還元処理を施し、

前記還元処理が、塩酸での処理である複合体の製造方法。

[請求項11]

請求項10において、

前記第一基材処理工程では、前記酸化ガリウム層の表面を－OH基、－NH₂基、および－Cl基の一種以上に官能基化する複合体の製造方法。

[請求項12]

請求項7において、

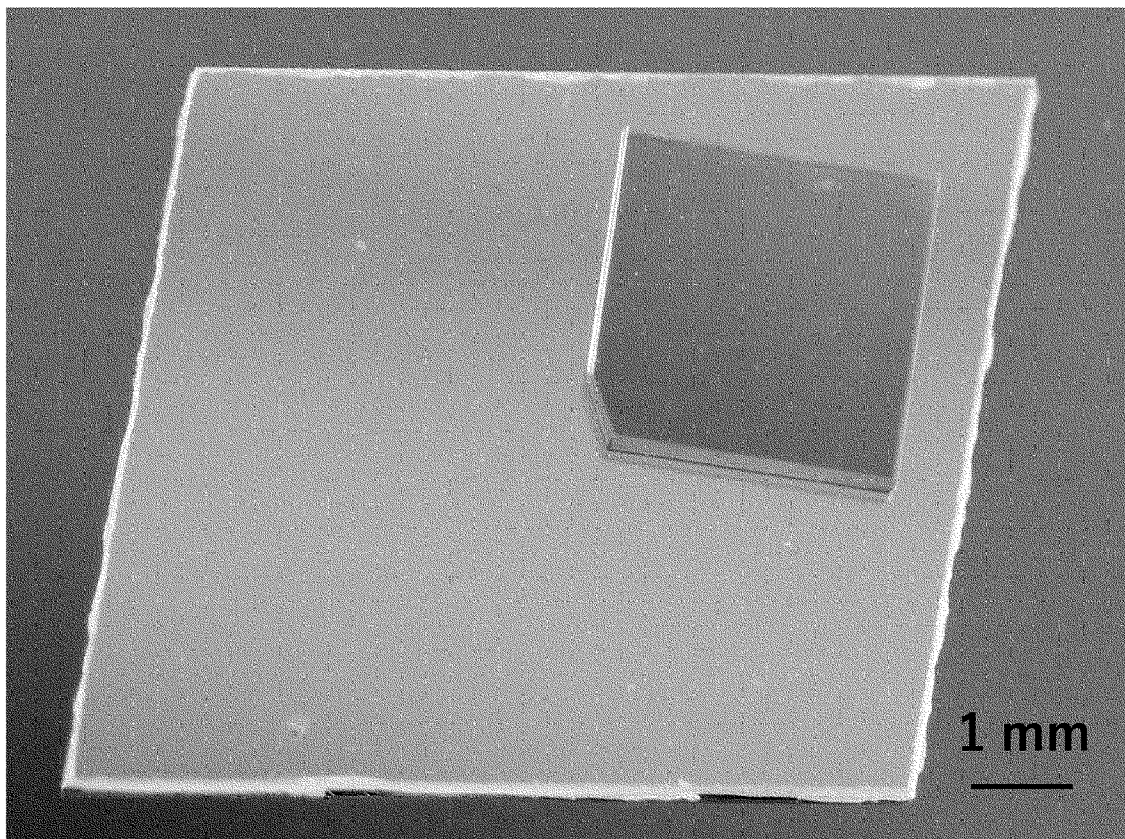
前記窒化処理が、反応性窒素プラズマでの処理である複合体の製造方法。

[請求項13]

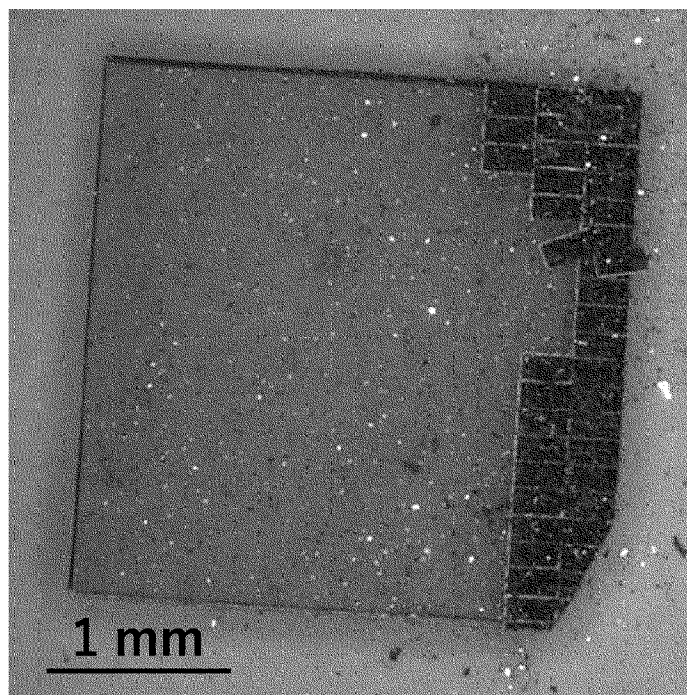
請求項6から12のいずれかにおいて、

前記接合工程が大気中で行われる複合体の製造方法。

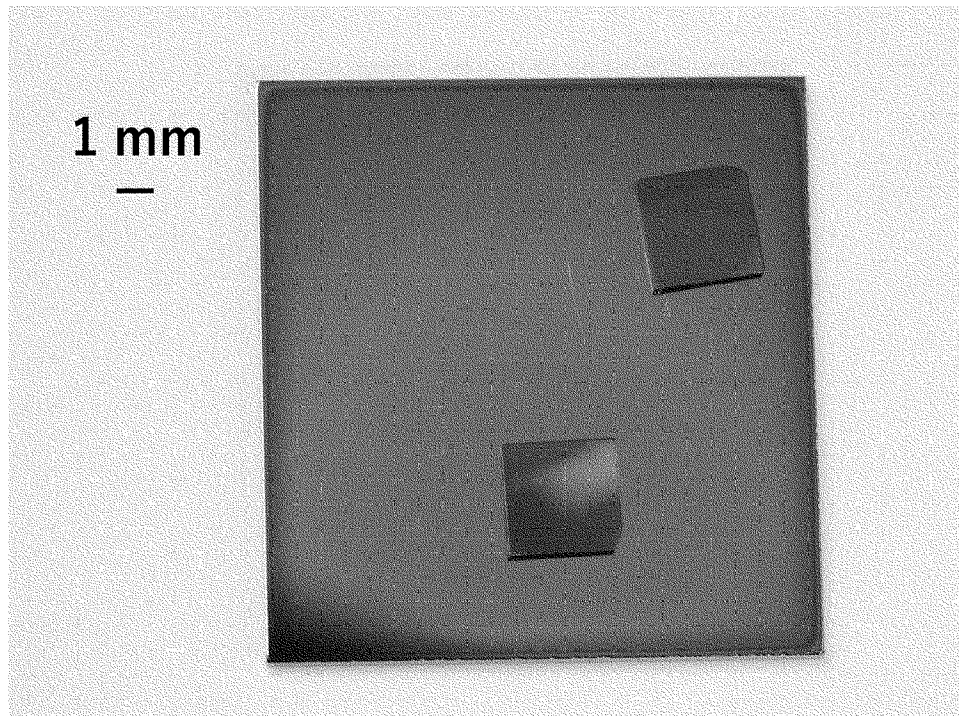
[図1]



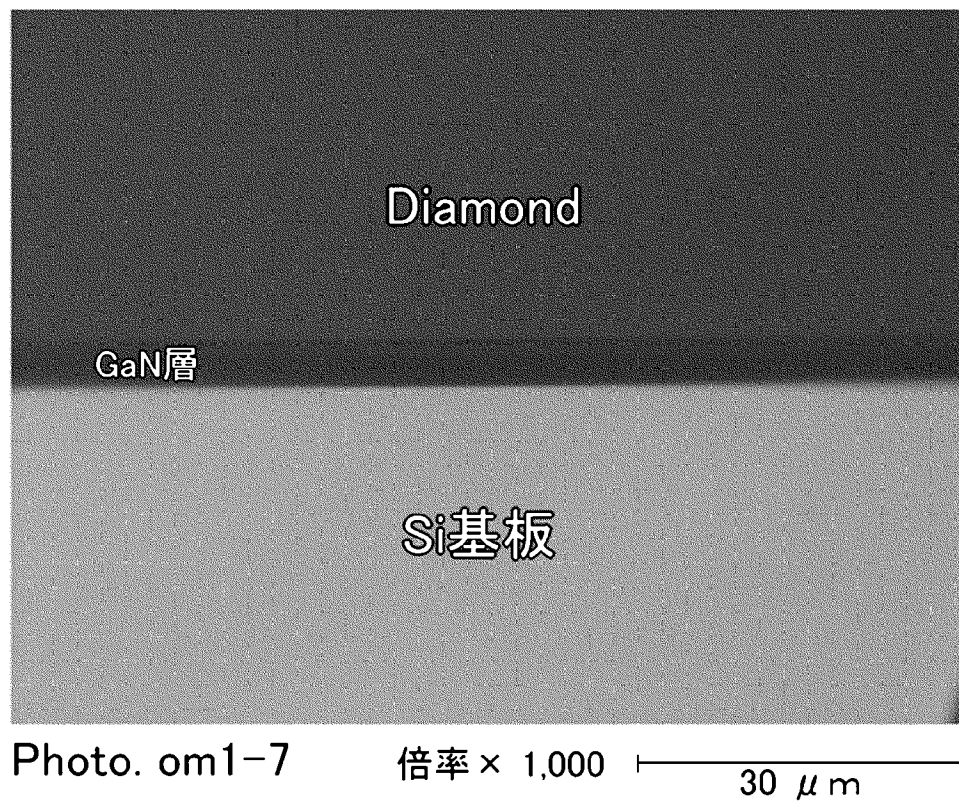
[図2]



[図3]

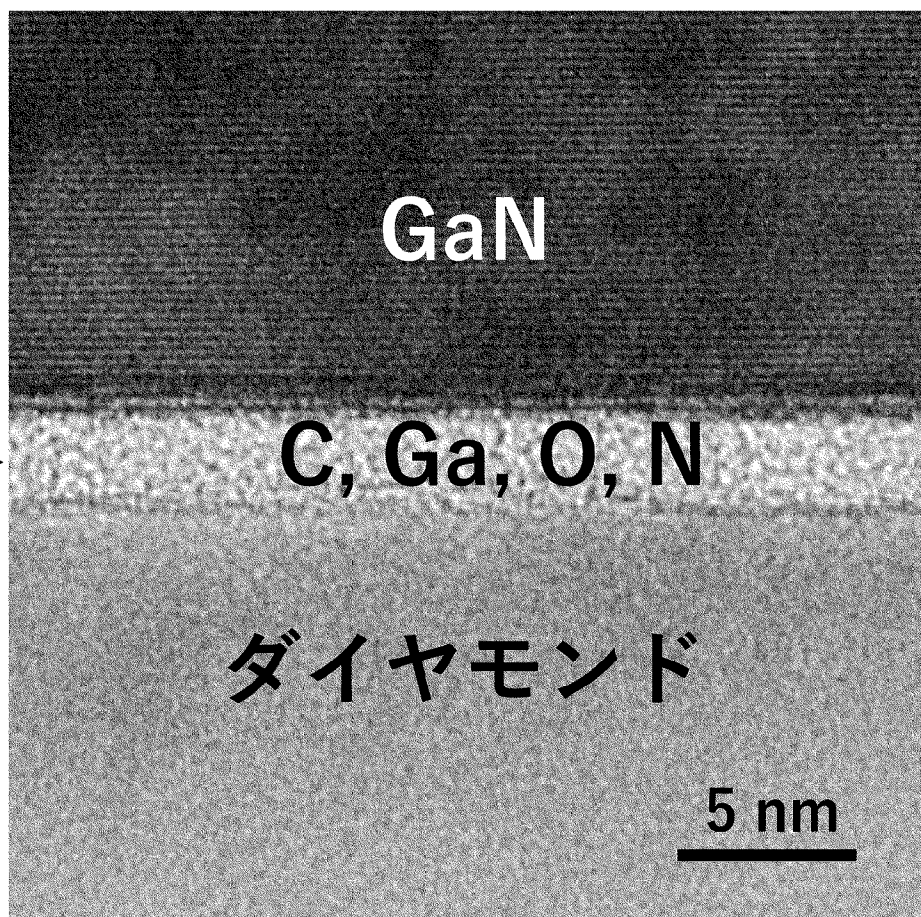


[図4]

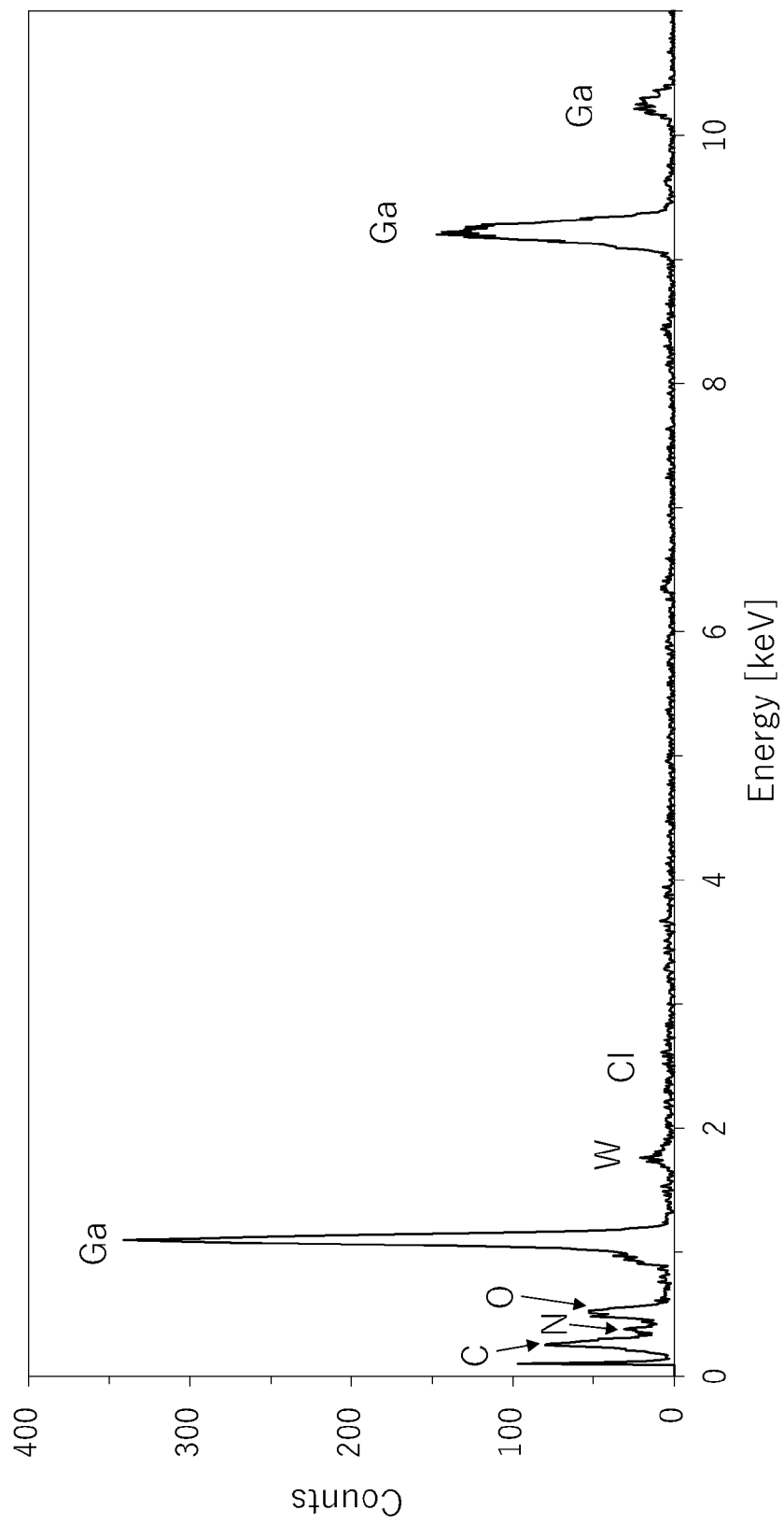


[図5]

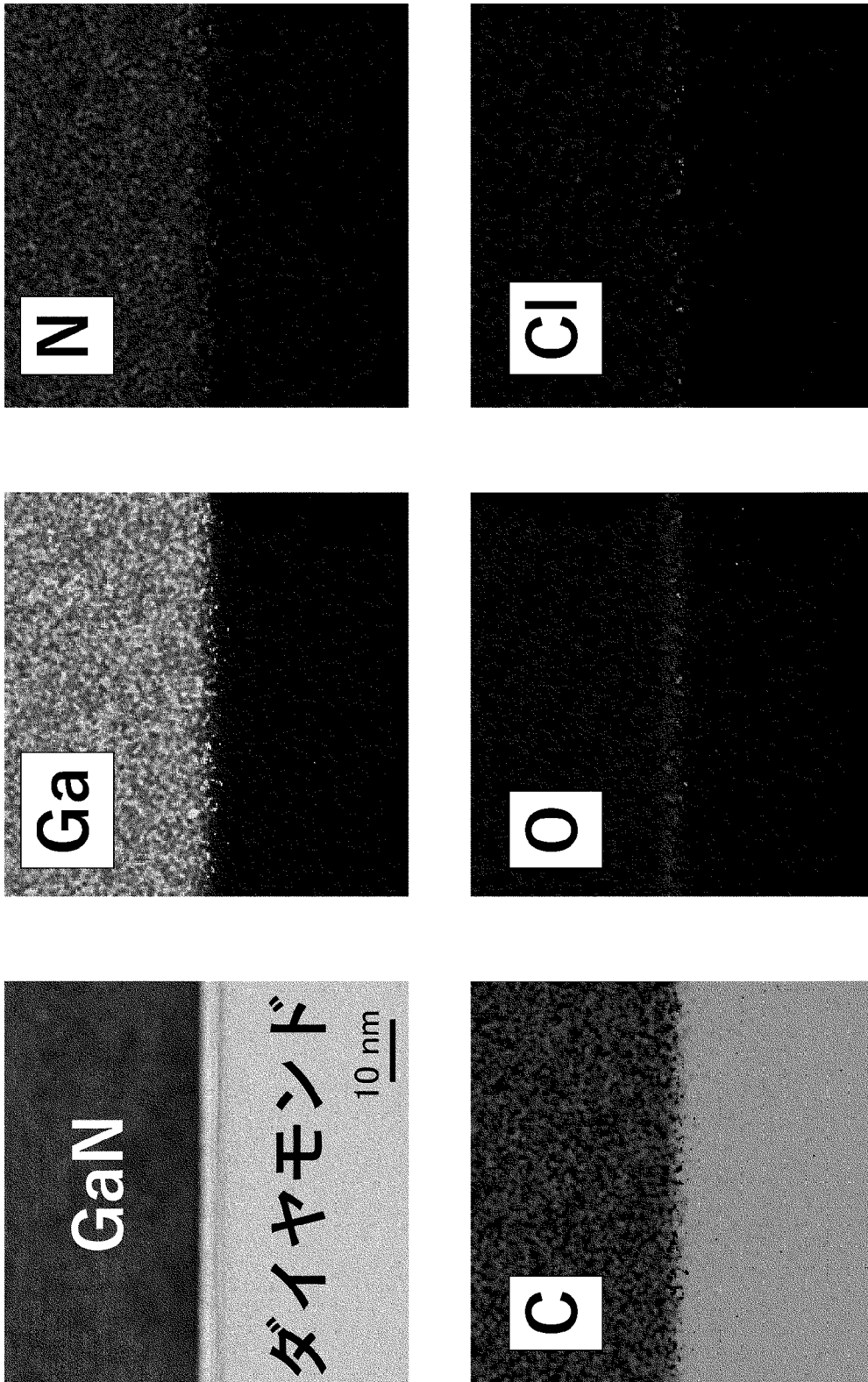
約3nm厚
の中間層→



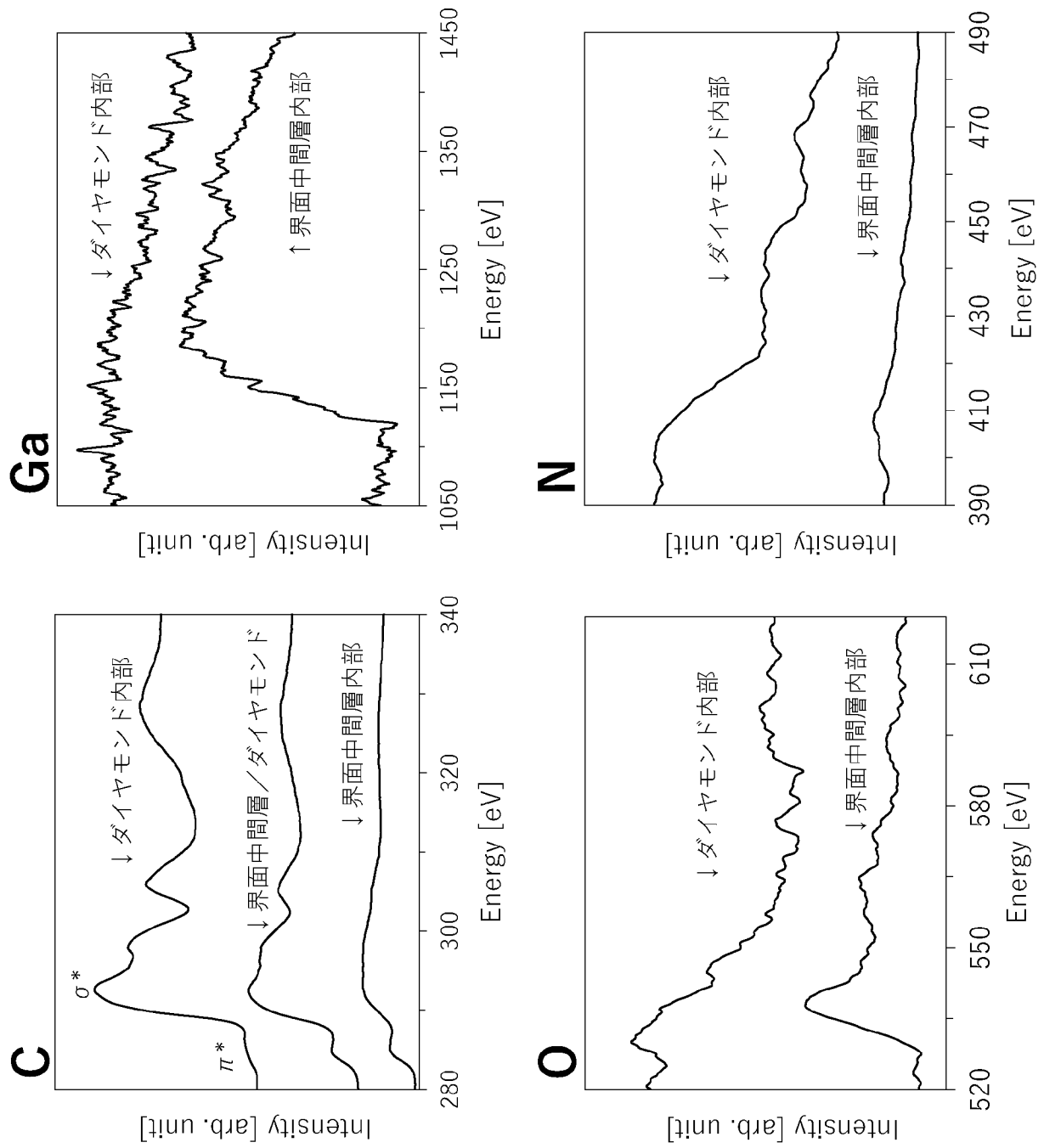
[図6]



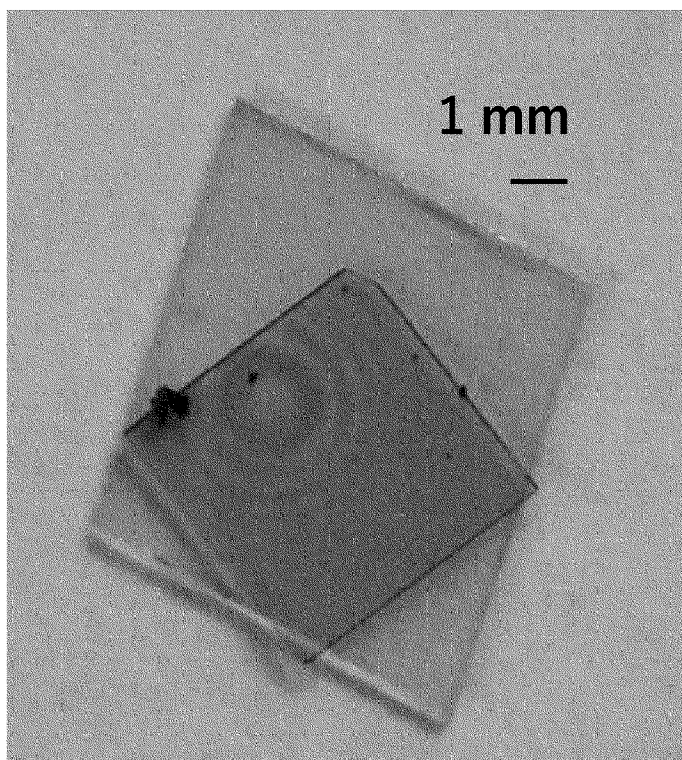
[図7]



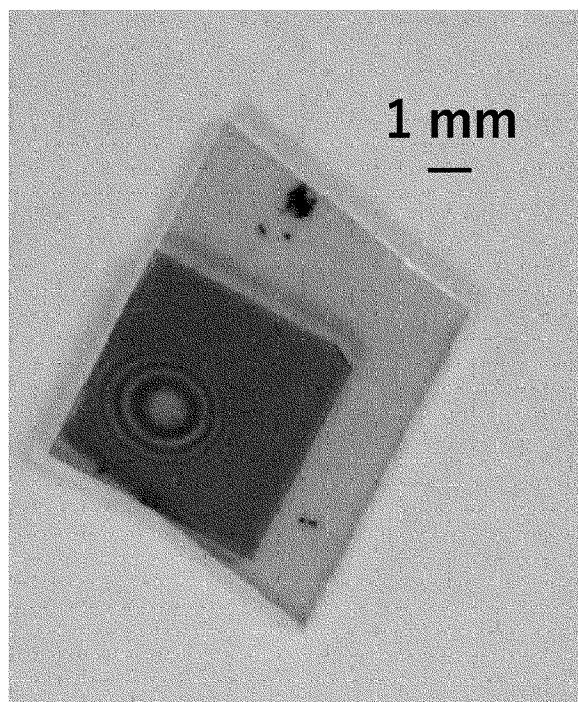
[図8]



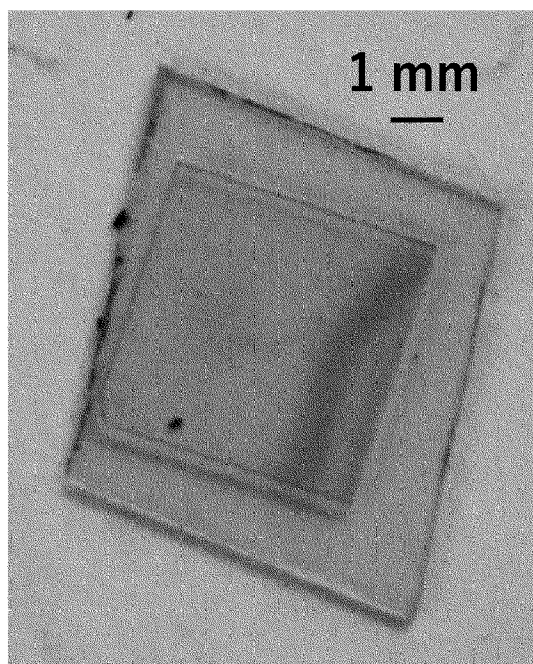
[図9]



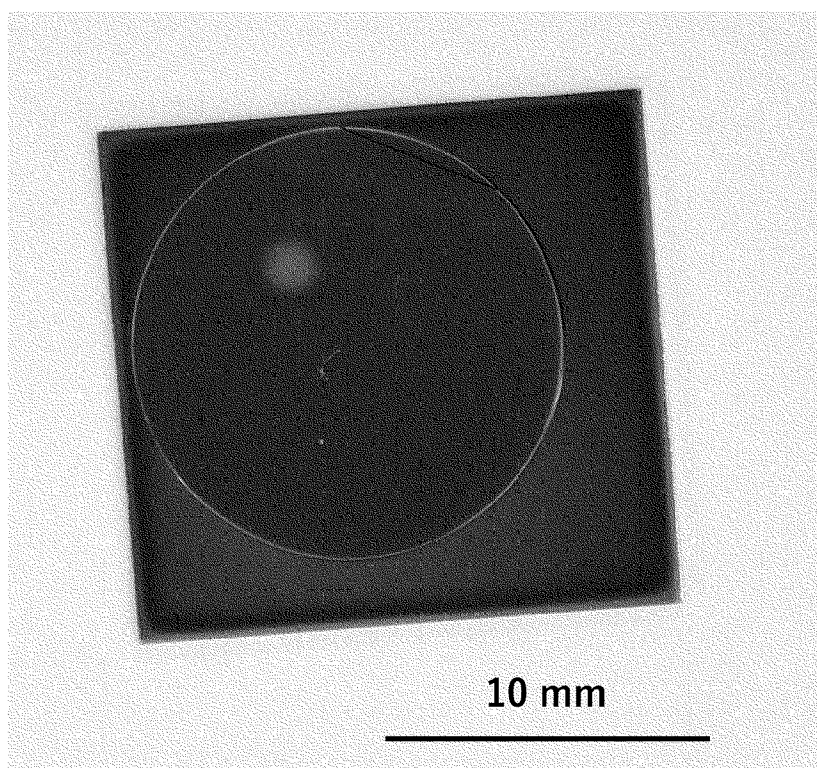
[図10]



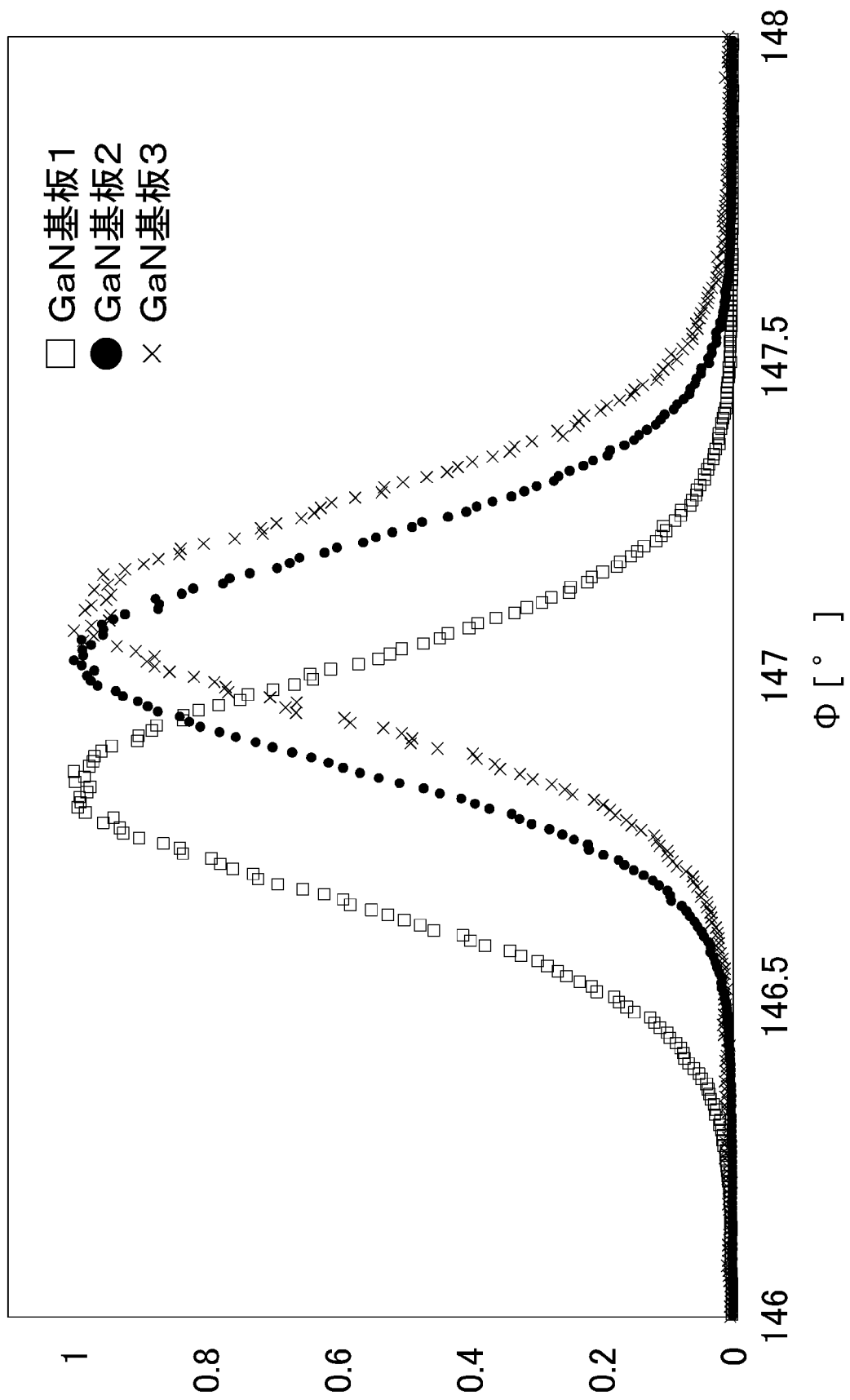
[図11]



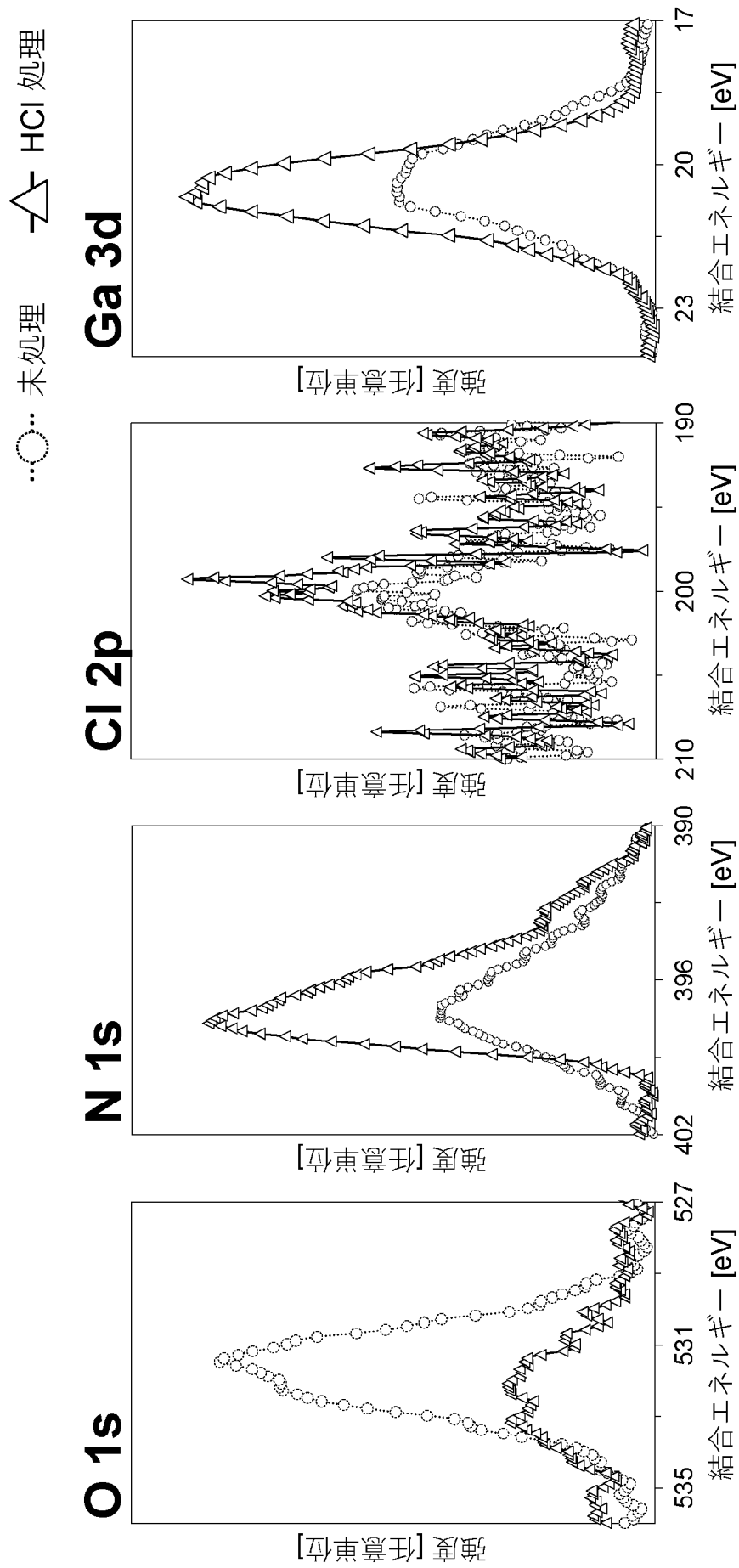
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/02(2006.01)i; **B23K 20/00**(2006.01)i; **B32B 9/00**(2006.01)i; **C30B 29/04**(2006.01)i; **C30B 29/38**(2006.01)i;
C30B 33/06(2006.01)i; **H01L 21/316**(2006.01)i; **H01L 21/318**(2006.01)i

FI: H01L21/02 B; B32B9/00 A; C30B29/38 D; C30B29/04; C30B33/06; H01L21/318 C; H01L21/316 U; B23K20/00 310L;
B23K20/00 340

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)

H01L21/02; B23K20/00; B32B9/00; C30B29/04; C30B29/38; C30B33/06; H01L21/316; H01L21/318

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
Y	松前貴司 ほか, 半導体基板/ダイヤモンド放熱基板の官能基反応による直接接合形成, 電子情報通信学会2022年総合大会講演論文集 エレクトロニクス2, 01 April 2022 (received date), SS-40 to SS-41, ISSN1349-1369, (MATSUMAE, Takashi et al., Direct bonding formation between semiconductor device and diamond substrate via reaction of surface functional groups, Proceedings of the 2022 IEICE General Conference, Electronics 2) page SS-40, left column, line 35 to page SS-41, left column, line 8	6, 13
A		1-5, 7-12
Y	JP 2012-513675 A (RAYTHEON COMPANY) 14 June 2012 (2012-06-14) paragraph [0009], fig. 1B	6, 13
A		1-5, 7-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

20 May 2024

Date of mailing of the international search report

28 May 2024

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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-49868 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 29 March 2018 (2018-03-29) paragraphs [0030], [0051]-[0054], [0066], fig. 2, 8	6, 13
A		1-5, 7-12
A	WO 2022/196241 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 September 2022 (2022-09-22) paragraphs [0030]-[0031], fig. 1	1-13
A	WO 2022/255363 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 December 2022 (2022-12-08)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/010253

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-513675	A	14 June 2012	US 2010/0155900 A1 paragraph [0021], fig. 1B WO 2010/075125 A1 TW 201035362 A KR 10-2011-0099721 A	
JP	2018-49868	A	29 March 2018	(Family: none)	
WO	2022/196241	A1	22 September 2022	JP 2022-141171 A	
WO	2022/255363	A1	08 December 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01L 21/02(2006.01)i; B23K 20/00(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; C30B 29/04(2006.01)i;
C30B 29/38(2006.01)i; C30B 33/06(2006.01)i; H01L 21/316(2006.01)i; H01L 21/318(2006.01)i
FI: H01L21/02 B; B32B9/00 A; C30B29/38 D; C30B29/04; C30B33/06; H01L21/318 C; H01L21/316 U; B23K20/00
310L; B23K20/00 340

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））

H01L21/02; B23K20/00; B32B9/00; C30B29/04; C30B29/38; C30B33/06; H01L21/316; H01L21/318

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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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
Y	松前 貴司 ほか, 半導体基板／ダイヤモンド放熱基板の官能基反応による直接接合形成, 電子情報通信学会2022年総合大会講演論文集 エレクトロニクス2 PROCEEDINGS OF THE 2022 IEICE GENERAL CONFERENCE, 2022.04.01 (受入日), SS-40 ~SS-41, ISSN1349-1369 SS-40頁左欄第35行~SS-41頁左欄第8行	6, 13
A		1-5, 7-12
Y	JP 2012-513675 A (レイセオン カンパニー) 14.06.2012 (2012-06-14) 段落[0009]、図1B	6, 13
A		1-5, 7-12
Y	JP 2018-49868 A (住友電気工業株式会社) 29.03.2018 (2018-03-29) 段落[0030], [0051]-[0054], [0066]、図2, 8	6, 13
A		1-5, 7-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

20.05.2024

国際調査報告の発送日

28.05.2024

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）

堀江 義隆 5F 9172

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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	W0 2022/196241 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 22.09.2022 (2022 - 09 - 22) 段落[0030]-[0031]、図1	1-13
A	W0 2022/255363 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 08.12.2022 (2022 - 12 - 08)	1-13

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/JP2024/010253

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-513675	A	14.06.2012	US 2010/0155900 A1 段落[0021]、図1B WO 2010/075125 A1 TW 201035362 A KR 10-2011-0099721 A	
JP	2018-49868	A	29.03.2018	(ファミリーなし)	
WO	2022/196241	A1	22.09.2022	JP 2022-141171 A	
WO	2022/255363	A1	08.12.2022	(ファミリーなし)	