

(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  
2020年12月30日(30.12.2020)



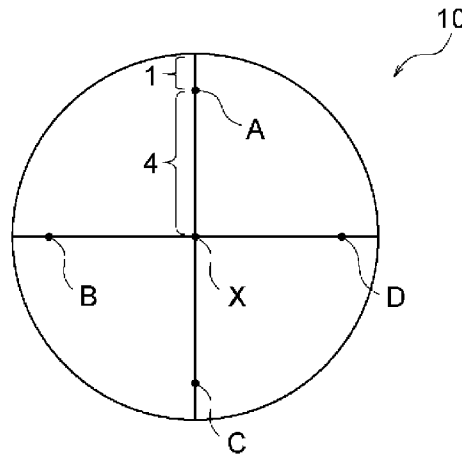
(10) 国際公開番号

WO 2020/261574 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/365* (2006.01) *H01L 21/368* (2006.01)  
*C23C 16/40* (2006.01) *H01L 29/24* (2006.01)  
*C30B 29/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025963
- (22) 国際出願日: 2019年6月28日(28.06.2019)
- (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: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 吉川 潤(YOSHIKAWA Jun); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
- 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 渡邊 守道(WATANABE Morimichi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 福井 宏史(FUKUI Hiroshi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム11 6階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: SEMICONDUCTOR FILM

(54) 発明の名称: 半導体膜



(57) Abstract: The present invention provides an  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor film which is capable of making the device characteristics uniform. This  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor film has, as the main phase, a crystal having a corundum crystal structure that is composed of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or an  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based solid solution. This semiconductor film has a circular shape that has a diameter of 5.08 cm (2 inches) or more, and if an X-ray diffraction (XRD)  $\phi$  scanning measurement is performed with respect to the (104) plane of the crystal on the center point X of the surface and four points A, B, C and D on the outer periphery of the semiconductor film, the ratio of the peak intensity of a sub peak assigned to a rotation domain to the peak intensity of the main peak is 1.00% or less. The points A, B, C and D on the outer periphery are determined so that (i) the straight line connecting the points A and C on the outer periphery and the straight line connecting the points B and D on the outer periphery are at right angles to each other at the center point X, and (ii) the respective shortest distances of the points A, B, C and D on the outer periphery from the outer edge of the semiconductor film is 1/5 of the radius of the

WO 2020/261574 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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))

---

semiconductor film.

(57) 要約 : デバイス特性を均一化可能な $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜が提供される。この $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜は、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、又は $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体で構成されるコランダム型結晶構造を有する結晶を主相とするものである。この半導体膜は、直径5.08cm(2インチ)以上のサイズの円形状であり、半導体膜の表面の中心点X並びに4つの外周点A、B、C及びDの各々において、結晶の(104)面に対してX線回折(XRD)φスキャン測定を行った場合に、主ピークのピーク強度に対する、回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合が1.00%以下である。外周点A、B、C及びDは、i)外周点A及び外周点Cを結ぶ直線と、外周点B及び外周点Dを結ぶ直線とが中心点Xで直角に交わり、かつ、ii)外周点A、B、C及びDの半導体膜の外縁からの各最短距離が半導体膜の半径の1/5となるように定められる。

## 明 細 書

発明の名称：半導体膜

技術分野

[0001] 本発明は、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、酸化ガリウム (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が半導体用材料として着目されている。酸化ガリウムは $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 及び $\varepsilon$ の5つの結晶形を有することが知られているが、この中で、準安定相である $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はバンドギャップが5.3 eVと非常に大きく、パワー半導体用材料として期待を集めている。

[0003] 例えば、特許文献1 (特開2014-72533号公報) には、コランダム型結晶構造を有する下地基板と、コランダム型結晶構造を有する半導体層と、コランダム型結晶構造を有する絶縁膜とを備えた半導体装置が開示されており、サファイア基板上に、半導体層として $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を形成した例が記載されている。また、特許文献2 (特開2016-25256号公報) には、コランダム構造を有する結晶性酸化物半導体を主成分として含むn型半導体層と、六方晶の結晶構造を有する無機化合物を主成分とするp型半導体層と、電極とを備えた半導体装置が開示されている。この特許文献2の実施例には、c面サファイア基板上に、n型半導体層として準安定相であるコランダム構造を有する $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を、p型半導体層として六方晶の結晶構造を有する $\alpha$ -Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を形成して、ダイオードを作製することが開示されている。

[0004] ところで、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜はコランダム型結晶構造を有するが、コランダム型結晶構造のc面は3回対称であるのに対し、c軸を回転軸として60°回転した回転ドメインが部分的に発生し、デバイス特性を悪化させてしまうという問題がある。この点、バッファ層の導入により回転ドメインの含有量が少ない膜を作製する手法が提案されている。例えば、特許文献3 (特開2016-156073号公報) には、コランダム構造を有する酸化物を主成

分とする第1の層と、アルミニウムを含む酸化物を主成分とする第2の層とが交互に積層された量子井戸構造が開示されており、かかる量子井戸構造が回転ドメイン及び反りを低減可能なバッファ層として有用であることが記載されている。また、特許文献4（特開2016-157878号公報）には、コランダム構造を有する酸化物半導体を主成分とし、回転ドメインの含有率が0.02体積%以下である、結晶性酸化物半導体膜が開示されており、特許文献3と同様の構成の量子井戸構造をバッファ層として用いることも記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2014-72533号公報  
特許文献2：特開2016-25256号公報  
特許文献3：特開2016-156073号公報  
特許文献4：特開2016-157878号公報

### 発明の概要

- [0006] しかしながら、特許文献3及び4に開示されるような従来技術では、直径5.08cm（2インチ）以上の大口径の基板を用いて $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜を形成する場合、膜の中心部から外周部に至るまでの広範囲にわたって回転ドメインを実質的に含まない $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜を形成することは困難であった。
- [0007] 本発明者らは、今般、膜の中心部から外周部に至るまでの広範囲にわたって回転ドメインを実質的に含まない $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜を形成することができ、それにより $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜を用いて作製したデバイスの特性を均一化できるとの知見を得た。
- [0008] したがって、本発明の目的は、デバイス特性を均一化可能な $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜を提供することにある。
- [0009] 本発明の一態様によれば、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、又は $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体で構成されるコランダム型結晶構造を有する結晶を主相とする半導体膜であって

、  
前記半導体膜が直径5.08cm（2インチ）以上のサイズの円形状であり、

前記半導体膜の表面の中心点X並びに4つの外周点A、B、C及びDの各々において、前記結晶の（104）面に対してX線回折（XRD） $\phi$ スキャン測定を行った場合に、主ピークのピーク強度に対する、回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合が1.00%以下であり、

前記外周点A、B、C及びDが、i）前記外周点A及び前記外周点Cを結ぶ直線と、前記外周点B及び前記外周点Dを結ぶ直線とが前記中心点Xで直角に交わり、かつ、ii）前記外周点A、B、C及びDの前記半導体膜の外縁からの各最短距離が前記半導体膜の半径の1/5となるように定められる、半導体膜が提供される。

[0010] 本発明の他の一態様によれば、直径5.08cm（ $\phi$ 2インチ）以上のサイズの円形状の支持基板と、前記支持基板上に形成された前記半導体膜とを備えた、複合材料が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の半導体膜の表面における中心点X並びに4つの外周点A、B、C及びDの位置を説明するための図である。

[図2]ミストCVD（化学気相成長）装置の構成を示す模式断面図である。

[図3]エアロゾルデポジション（AD）装置の構成を示す模式断面図である。

[図4]例1～9で作製したショットキーバリアダイオードの層構成を示す模式断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 半導体膜

本発明による半導体膜は、コランダム型結晶構造を有する結晶を主相とするものであり、このコランダム型結晶構造は $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、又は $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体で構成される。したがって、本発明による半導体膜は、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜と称することができる。この半導体膜は直径5.08cm（2

インチ)以上のサイズの円形状である。そして、半導体膜の表面の中心点X並びに4つの外周点A、B、C及びDの各々において、結晶の(104)面に対してX線回折(XRD)φスキャン測定を行った場合に、主ピークのピーク強度に対する、回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合が1.00%以下である。図1に示される半導体膜10のように、外周点A、B、C及びDは、i)外周点A及び外周点Cを結ぶ直線と、外周点B及び外周点Dを結ぶ直線とが中心点Xで直角に交わり、かつ、ii)外周点A、B、C及びDの半導体膜の外縁からの各最短距離が半導体膜の半径の1/5となるように定められる。このように互いに十分に離れた5点において回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合が1.00%以下である $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜は、膜の中心部から外周部に至るまでの広範囲にわたって回転ドメインを実質的に含まない(回転ドメインの含有量が極度に少ない)ものといえることができ、かかる半導体膜を用いて作製したデバイスの特性を均一化することができる。「デバイスの特性を均一化」とは、同じ半導体膜の異なる箇所から複数のデバイスを作製した場合であっても、それにより得られる複数のデバイス間でデバイス特性のバラつきが少ない(デバイスが均質化されている)ことを意味する。前述したように、従来技術においては、直径5.08cm(2インチ)以上の大口径の基板を用いて $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を形成する場合、膜の中心部から外周部に至るまでの広範囲にわたって回転ドメインを実質的に含まない $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜を形成することは困難であったが、本発明によればかかる問題を解消して、デバイスの特性を均一化可能とする程に広範囲にわたって回転ドメインを実質的に含まない $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜を提供することができる。

[0013] 上述のとおり、本発明の半導体膜は、コランダム型結晶構造を有する結晶を主相とするものである。本明細書において「コランダム型結晶構造を有する結晶を主相とする」とは、コランダム型結晶構造を有する結晶が半導体膜の80重量%以上、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは97重量%以上、特に好ましくは99重量%以上、

最も好ましくは100重量%を占めていることを意味する。このコランダム型結晶構造は $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、又は $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体で構成される。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は、三方晶系の結晶群に属し、コランダム型結晶構造をとり、そのc面は3回対称である。また、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体は、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に他の成分が固溶したものであり、コランダム型結晶構造が維持されている。例えば、本発明の半導体膜は、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ir}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群から選択される1種以上の成分が固溶した $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体で構成されるものとすることができる。これらの成分はいずれもコランダム型結晶構造を有し、かつ、互いに格子定数が比較的近い。したがって、これらの成分の金属原子は固溶体中で容易にGa原子を置換する。また、これらの成分を固溶させることで半導体膜のバンドギャップ、電気特性、及び／又は格子定数を制御することが可能となる。これらの成分の固溶量は所望の特性に合わせて適宜変更することができる。

[0014] 本発明の半導体膜は、直径5.08cm(2インチ)以上のサイズの円形状であり、10.0cm以上のサイズであってもよい。半導体膜のサイズの上限值は特に限定されないが、典型的には直径30.0cm以下、より典型的には直径20.0cm以下である。なお、本明細書において、「円形状」とは、完全な円形状である必要はなく、全体として概ね円形と認識されうる略円形状であってもよい。例えば、円形の一部が結晶方位の特定又はその他の目的のために切り欠かれた形状であってもよい。

[0015] 本発明の半導体膜は、その表面の中心点X並びに4つの外周点A、B、C及びDの各々において、結晶の(104)面に対してX線回折(XRD)φスキャン測定を行った場合に、主ピークのピーク強度に対する、回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合が1.00%以下であり、好ましくは0.50%以下、より好ましくは0.10%以下である。デバイス特性の均一化の観点から、回転ドメインは少なければ少ない方が良いため、回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合の下限值は特に限定されず

、理想的には0%である。

[0016] 本発明の半導体膜は、中心点Xで測定された主ピークのピーク強度に対する、回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合を $I_x\%$ とし、かつ、外周点A、B、C及びDで測定された主ピークのピーク強度に対する、回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合の算術平均値を $I_M\%$ とした場合に、 $|I_x - I_M| \leq 0.20$ の関係を満たすことが好ましく、より好ましくは $|I_x - I_M| \leq 0.10$ 、さらに好ましくは $|I_x - I_M| \leq 0.05$ の関係を満たし、最も好ましくは $|I_x - I_M| = 0$ の関係を満たす。これらの関係は、半導体膜の中心部と外周部で回転ドメインの含有量の差が小さいことを意味することから、デバイス特性の均一化をより効果的に実現することができる。

[0017] デバイス特性の均一化の観点から、本発明の半導体膜は、中心点X並びに外周点A、B、C及びDで測定された膜厚の算術平均値が $2.0\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、より好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $5.0\mu\text{m}$ 以上である。このように膜厚が大きいと、デバイス作製時のクラック発生によるデバイス特性の悪化を回避でき、デバイス特性の均一化をより効果的に実現することができる。従来、膜厚を大きくしようとするとき回転ドメインが特に発生し易く、膜厚の増大と回転ドメインの低減の両立は困難であったところ、本発明の半導体膜によればそのような問題を伴うことなく膜厚を大きくすることができる。膜厚の上限は特に限定されず、コスト面及び要求される特性の観点から適宜調整すればよいが、例えば $50\mu\text{m}$ 以下、 $20\mu\text{m}$ 以下又は $10\mu\text{m}$ 以下である。自立した半導体膜が必要な場合は厚い膜とすればよく、このような観点からは、例えば $50\mu\text{m}$ 以上、又は $100\mu\text{m}$ 以上であり、コスト面の制限がない限り特に上限はない。

[0018] 本発明の半導体膜は、中心点X並びに外周点A、B、C及びDで測定された体積抵抗率がいずれも $0.10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.0001\sim 0.10\Omega\cdot\text{cm}$ 、さらに好ましくは $0.0005\sim 0.05\Omega\cdot\text{cm}$ 、特に好ましくは $0.001\sim 0.03\Omega\cdot\text{cm}$ である

。このように、膜の中心部から外周部に至るまでの広範囲にわたって体積抵抗率が低いことで、デバイス特性の均一化をより効果的に実現することができる。従来、体積抵抗率を下げようとする回転ドメインが特に発生し易く、体積抵抗率の低下と回転ドメインの低減の両立は困難であったところ、本発明の半導体膜によればそのような問題を伴うことなく体積抵抗率を低くすることができる。

[0019] 本発明の半導体膜は、中心点X並びに外周点A、B、C及びDで測定された体積抵抗率の最大値 $R_{max}$ と最小値 $R_{min}$ が、 $[(R_{max} - R_{min}) / R_{max}] \leq 0.20$ の関係を満たすのが好ましく、より好ましくは $[(R_{max} - R_{min}) / R_{max}] \leq 0.10$ 、さらに好ましくは $[(R_{max} - R_{min}) / R_{max}] \leq 0.05$ 、理想的には $[(R_{max} - R_{min}) / R_{max}] = 0$ の関係を満たす。このように、膜の中心部から外周部に至るまでの広範囲にわたって体積抵抗率のバラつきが小さいことで、デバイス特性の均一化をより効果的に実現することができる。

[0020] 本発明の半導体膜は、ドーパントとして14族元素を含むことができる。ここで、14族元素はIUPAC（国際純正・応用化学連合）が策定した周期律表による第14族元素のことであり、具体的には、炭素（C）、珪素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、錫（Sn）及び鉛（Pb）のいずれかの元素である。半導体膜におけるドーパント（14族元素）の含有量は、好ましくは $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 、より好ましくは $1.0 \times 10^{17} \sim 1.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ である。これらのドーパントは膜中に均質に分布し、半導体膜の表面と裏面のドーパント濃度は同程度であることが好ましい。従来、ドーパントを添加すると回転ドメインが特に発生し易く、ドーパントの添加と回転ドメインの低減の両立は困難であったところ、本発明の半導体膜によればそのような問題を伴うことなくドーパントを添加することができる。

[0021] 本発明の半導体膜は、膜単独の自立膜の形態であってもよいし、支持基板上に形成されたものであってもよい。後者の場合、本発明の半導体膜は、直

径5.08cm(2インチ)以上のサイズの円形状の支持基板上に形成されたものであるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、直径5.08cm(2インチ)以上のサイズの円形状の支持基板と、支持基板上に形成された半導体膜とを備えた、複合材料が提供される。支持基板のサイズは、半導体膜のサイズと同様、10.0cm以上のサイズであってもよく、上限値は特に限定されないが、典型的には直径30.0cm以下、より典型的には直径20.0cm以下である。

[0022] 支持基板は、コランダム構造を有し、c軸及びa軸の二軸に配向した基板(二軸配向基板)が好ましい。支持基板にコランダム構造を有する二軸配向基板を用いることで、半導体膜がヘテロエピタキシャル成長するための種結晶を兼ねることが可能となる。二軸配向基板は、多結晶やモザイク結晶(結晶方位が若干ずれた結晶の集合)であってもよいし、サファイア、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等の単結晶であってもよい。コランダム構造を有する限り、単一の材料で構成されるものでもよいし、複数の材料の固溶体であってもよい。支持基板の主成分は、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ 、及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる群から選択される材料、又は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$ 、及び $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ からなる群から選択される2種以上を含む固溶体が好ましい。中でも、熱伝導性に優れ、大面積かつ高品位の基板を商業的に入手しやすい点ではサファイア( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶)が特に好ましく、結晶欠陥低減の観点からは $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、又は $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ と異種材料との固溶体が特に好ましい。

[0023] また、支持基板兼ヘテロエピタキシャル成長用の種結晶として、サファイア、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等のコランダム単結晶上に、サファイアよりも大きいa軸長及び/又はc軸長を有するコランダム型結晶構造を有する材料で構成された配向層を形成した複合下地基板も用いることができる。配向層は、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$ 、及び $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ からなる群から選択される材料、又は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、

$\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$ 、及び $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ からなる群から選択される2種以上を含む固溶体を含む。

[0024] また、成膜用下地基板の上に作製した半導体膜を分離し、別の支持基板に転載してもよい。別の支持基板の材質は特に限定はないが、材料物性の観点から好適なものを選択すればよい。例えば、熱伝導率の観点では、Cu等の金属基板、SiC、AlN等のセラミックス基板等が好ましい。また、25～400℃での熱膨張率が6～13 ppm/Kである基板を用いるのも好ましい。このような熱膨張率を有する支持基板を用いることで、半導体膜との熱膨張差を小さくすることができ、その結果、熱応力による半導体膜中のクラック発生や膜剥がれ等を抑制できる。このような支持基板の例としては、Cu-Mo複合金属で構成される基板が挙げられる。CuとMoの複合比率は、半導体膜との熱膨張率マッチング、熱伝導率、導電率等を勘案して、適宜選択することができる。

[0025] 半導体膜の製造方法

本発明の半導体膜は、下地基板としてサファイア基板又は複合下地基板を用いて、その上（複合下地基板の場合は配向層上）に $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系材料を成膜することにより製造することができる。半導体層の形成手法は公知の手法が可能であるが、好ましい例としては、ミストCVD法（ミスト化学気相成長法）、HVPE法（ハライド気相成長法）、及びMBE法（分子線エピタキシー法）が挙げられ、ミストCVD法又はHVPE法が特に好ましい。膜の中心部から外周部に至るまでの広範囲にわたって回転ドメインを実質的に含まない $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜は、サファイア基板を回転させながら成膜を行うか、又は複合下地基板を用いることにより実現することができる。

[0026] すなわち、下地基板としてサファイア基板を用いる場合は、後述する図2に示される装置のように、基板36を面内方向に回転させながら成膜を実施する。このとき、適切な条件を設定することで、より大きな基板サイズや膜厚でも回転ドメインを含まないようにすることが可能となる。基板を回転させて遠心力を生じさせることで、基板36近傍の気流を、膜均一性をもたら

すように好都合に制御することができる。

[0027] 一方、下地基板として複合下地基板を用いる場合には、必ずしも基板を回転させながら成膜を行う必要はないが、回転させてもよい。いずれにしても、適切な回転条件及び／又は成膜条件を設定することで、より大きな基板サイズ、厚い膜厚、又は低い抵抗率でも回転ドメインを含まないようにすることが可能となる。

[0028] 以下、特に好ましい成膜方法の一つであるミストCVD法について説明する。

[0029] ミストCVD法は、原料溶液を霧化又は液滴化してミスト又は液滴を発生させ、キャリアガスを用いてミスト又は液滴を基板を備えた成膜室に搬送し、成膜室内でミスト又は液滴を熱分解及び化学反応させて基板上に膜を形成及び成長させる手法であり、真空プロセスを必要とせず、短時間で大量のサンプルを作製することができる。図2にミストCVD装置の一例を示す。図2に示されるミストCVD装置20は、キャリアガスG及び原料溶液LからミストMを発生させるミスト発生室22と、ミストMを基板36に吹き付けて熱分解及び化学反応を経て半導体膜38を形成する成膜室30とを有する。ミスト発生室22は、キャリアガスGが導入されるキャリアガス導入口24と、ミスト発生室22内に設けられる超音波振動子26と、ミスト発生室22内で発生したミストMを成膜室30に搬送するダクト28とを備えている。ミスト発生室22内には原料溶液Lが収容される。超音波振動子26は、原料溶液Lに超音波振動を与えてキャリアガスGと共にミストMを発生できるように構成される。成膜室30は、ダクト28を介して導入されるミストMを基板36に吹き付けるためのノズル32と、基板36が固定される回転ステージ34と、回転ステージ34の裏面近傍に設けられて回転ステージ34及び基板36を加熱するためのヒータ42と、キャリアガスGを排出するための排気口44とを備える。回転ステージ34はミストMを基板36に吹き付ける際に面内方向に回転可能に構成される。かかる構成により基板36を回転させながら半導体膜38を形成することによって、直径5.08c

m（2インチ）以上の大口径の基板を用いて半導体膜38を形成する場合においても、膜の中心部から外周部に至るまでの広範囲にわたって回転ドメインを実質的に含まない $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜を形成することができる。

[0030] ミストCVD法に用いる原料溶液Lとしては、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜が得られる溶液であれば、限定されるものではないが、例えば、Ga及び／又はGaと固溶体を形成する金属の有機金属錯体やハロゲン化物を溶媒に溶解させたものが挙げられる。有機金属錯体の例としては、アセチルアセトナート錯体が挙げられる。また、半導体層にドーパントを加える場合には、原料溶液にドーパント成分の溶液を加えてもよい。さらに、原料溶液には塩酸等の添加剤を加えてもよい。溶媒としては水やアルコール等を使用することができる。

[0031] 次に、得られた原料溶液Lを霧化又は液滴化してミストM又は液滴を発生させる。霧化又は液滴化する方法の好ましい例としては、超音波振動子26を用いて原料溶液Lを振動させる手法が挙げられる。その後、得られたミストM又は液滴を、キャリアガスGを用いて成膜室30に搬送する。キャリアガスGとしては特に限定されるものではないが、酸素、オゾン、窒素等の不活性ガス、及び水素等の還元ガスの一種又は二種以上を用いることができる。

[0032] 成膜室30には基板36が備えられている。成膜室30に搬送されたミストM又は液滴は、そこで熱分解及び化学反応されて、基板36上に半導体膜38を形成する。反応温度は原料溶液Lの種類に応じて異なるが、好ましくは300～800℃、より好ましくは400～700℃である。また、成膜室30内の雰囲気は、所望の半導体膜が得られる限り特に限定されるものではなく、典型的には、酸素ガス雰囲気、不活性ガス雰囲気、真空雰囲気、還元雰囲気、及び大気雰囲気のいずれかから選択される。

[0033] このようにして得られた半導体膜は、そのままの形態又は分割して半導体素子とすることが可能である。あるいは、半導体膜を複合下地基板から剥離して膜単体の形態としてもよい。この場合、複合下地基板からの剥離を容易

にするために、複合下地基板の配向層表面（成膜面）に予め剥離層を設けたものを用いてもよい。このような剥離層は、複合下地基板表面にC注入層やH注入層を設けたものが挙げられる。また、半導体膜の成膜初期にCやHを膜中に注入させ、半導体膜側に剥離層を設けてもよい。さらに、複合下地基板上に成膜された半導体膜の表面（すなわち複合下地基板とは反対側の面）に複合下地基板とは異なる支持基板（実装基板）を接着及び接合し、その後、半導体膜から複合下地基板を剥離除去することも可能である。このような支持基板（実装基板）として、25～400℃での熱膨張率が6～13 ppm/Kであるもの、例えばCu-Mo複合金属で構成される基板を用いることができる。また、半導体膜と支持基板（実装基板）を接着及び接合する手法の例としては、ろう付け、半田、固相接合等の公知の手法を挙げることができる。さらに、半導体膜と支持基板との間に、オーミック電極、ショットキー電極等の電極、又は接着層等の他の層を設けてもよい。

[0034] 複合下地基板の製造方法

上述した複合下地基板は、（a）サファイア基板を準備し、（b）所定の配向前駆体層を作製し、（c）サファイア基板上で配向前駆体層を熱処理してその少なくともサファイア基板近くの部分を配向層に変換し、所望により（d）研削や研磨等の加工を施して配向層の表面を露出させることにより好ましく製造することができる。この配向前駆体層は熱処理により配向層となるものであり、a軸長及び／又はc軸長がサファイアより大きいコランダム型結晶構造を有する材料、あるいは後述する熱処理によってa軸長及び／又はc軸長がサファイアより大きいコランダム型結晶構造となる材料を含む。また、配向前駆体層はコランダム型結晶構造を有する材料の他に、微量成分を含んでいてもよい。このような製造方法によれば、サファイア基板を種結晶として配向層の成長を促すことができる。すなわち、サファイア基板の単結晶特有の高い結晶性と結晶配向方位が配向層に引き継がれる。

[0035] （a）サファイア基板の準備

下地基板を作製するには、まず、サファイア基板を準備する。用いるサフ

ファイア基板は、いずれの方位面を有するものであってもよい。すなわち、a面、c面、r面、m面を有するものであってもよく、これらの面に対して所定のオフ角を有するものであってもよい。例えばc面サファイアを用いた場合、表面に対してc軸配向しているため、その上に、容易にc軸配向させた配向層をヘテロエピタキシャル成長させることが可能となる。また、電気特性を調整するために、ドーパントを加えたサファイア基板を用いることも可能である。このようなドーパントとしては公知のものが使用可能である。

[0036] (b) 配向前駆体層の作製

a軸長及び／又はc軸長がサファイアより大きいコランダム型結晶構造を有する材料、又は熱処理によってa軸長及び／又はc軸長がサファイアより大きいコランダム型結晶構造となる材料を含む配向前駆体層を作製する。配向前駆体層を形成する方法は特に限定されず、公知の手法が採用可能である。配向前駆体層を形成する方法の例としては、AD（エアロゾルデポジション）法、ゾルゲル法、水熱法、スパッタリング法、蒸着法、各種CVD（化学気相成長）法、PLD法、CVT（化学気相輸送）法、昇華法等が挙げられる。CVD法の例としては、熱CVD法、プラズマCVD法、ミストCVD法、MO（有機金属）CVD法等が挙げられる。あるいは、配向前駆体の成形体を予め作製し、この成形体をサファイア基板上に載置する手法であってもよい。このような成形体は、配向前駆体の材料を、テープ成形又はプレス成形等の手法で成形することで作製可能である。また、配向前駆体層として予め各種CVD法や焼結等で作製した多結晶体を使用し、サファイア基板上に載置する方法も用いることができる。

[0037] しかしながら、エアロゾルデポジション（AD）法、各種CVD法、又はスパッタリング法が好ましい。これらの方法を用いることで緻密な配向前駆体層を比較的短時間で形成することが可能となり、サファイア基板を種結晶としたヘテロエピタキシャル成長を生じさせることが容易になる。特に、AD法は高真空のプロセスを必要とせず、成膜速度も相対的に速いため、製造コストの面でも好ましい。スパッタリング法を用いる場合は、配向前駆体層

と同材料のターゲットを用いて成膜することも可能であるが、金属ターゲットを使用し、酸素雰囲気下で成膜する反応性スパッタ法も用いることができる。予め作製した成形体をサファイア上に載置する手法も簡易な手法として好ましいが、配向前駆体層が緻密ではないため、後述する熱処理工程において緻密化するプロセスを必要とする。配向前駆体層として予め作製した多結晶体を用いる手法では、多結晶体を作製する工程と、サファイア基板上で熱処理する工程の二つが必要となる。また、多結晶体とサファイア基板の密着性を高めるため、多結晶体の表面を十分に平滑にしておく等の工夫も必要である。いずれの手法も公知の条件を用いることができるが、AD法を用いて配向前駆体層を直接形成する手法と、予め作製した成形体をサファイア基板上に載置する手法について、以下に説明する。

[0038] AD法は、微粒子や微粒子原料をガスと混合してエアロゾル化し、このエアロゾルをノズルから高速噴射して基板に衝突させ、被膜を形成する技術であり、常温で緻密化された被膜を形成できるという特徴を有している。このようなAD法で用いられる成膜装置（エアロゾルデポジション（AD）装置）の一例を図3に示す。図3に示される成膜装置50は、大気圧より低い気圧の雰囲気下で原料粉末を基板上に噴射するAD法に用いられる装置として構成されている。この成膜装置50は、原料成分を含む原料粉末のエアロゾルを生成するエアロゾル生成部52と、原料粉末をサファイア基板51に噴射して原料成分を含む膜を形成する成膜部60とを備えている。エアロゾル生成部52は、原料粉末を収容し図示しないガスボンベからのキャリアガスの供給を受けてエアロゾルを生成するエアロゾル生成室53と、生成したエアロゾルを成膜部60へ供給する原料供給管54と、エアロゾル生成室53及びその中のエアロゾルに10～100Hzの振動数で振動が付与する加振器55とを備えている。成膜部60は、サファイア基板51にエアロゾルを噴射する成膜チャンバ62と、成膜チャンバ62の内部に配設されサファイア基板51を固定する基板ホルダ64と、基板ホルダ64をX軸-Y軸方向に移動するX-Yステージ63とを備えている。また、成膜部60は、先端

にスリット67が形成されエアロゾルをサファイア基板51へ噴射する噴射ノズル66と、成膜チャンバ62を減圧する真空ポンプ68とを備えている。

[0039] AD法は、成膜条件によって膜厚や膜質等を制御できることが知られている。例えば、AD膜の形態は、原料粉末の基板への衝突速度、原料粉末の粒径、エアロゾル中の原料粉末の凝集状態、単位時間当たりの噴射量等に影響を受けやすい。原料粉末の基板への衝突速度は、成膜チャンバ62と噴射ノズル66内の差圧や、噴射ノズルの開口面積等に影響を受ける。適切な条件を用いない場合、被膜が圧粉体となったり気孔を生じたりする場合があるので、これらのファクターを適切に制御することが必要である。

[0040] 配向前駆体層を予め作製した成形体を用いる場合、配向前駆体の原料粉末を成形して成形体を作製することができる。例えば、プレス成形を用いる場合、配向前駆体層はプレス成形体である。プレス成形体は、配向前駆体の原料粉末を公知の手法に基づきプレス成形することで作製可能であり、例えば、原料粉末を金型に入れ、好ましくは $100\sim 400\text{ kgf/cm}^2$ 、より好ましくは $150\sim 300\text{ kgf/cm}^2$ の圧力でプレスすることにより作製すればよい。また、成形方法は特に限定されず、プレス成形の他、テープ成形、鑄込み成形、押出し成形、ドクターブレード法、及びこれらの任意の組合せを用いることができる。例えば、テープ成形を用いる場合、原料粉末にバインダー、可塑剤、分散剤、分散媒等の添加物を適宜加えてスラリー化し、このスラリーをスリット状の細い吐出口を通過させることにより、シート状に吐出及び成形するのが好ましい。シート状に成形した成形体の厚さに限定はないが、ハンドリングの観点では $5\sim 500\mu\text{m}$ であるのが好ましい。また、厚い配向前駆体層が必要な場合はこのシート成形体を多数枚積み重ねて、所望の厚さとして使用すればよい。

[0041] これらの成形体はその後のサファイア基板上での熱処理によりサファイア基板近くの部分が配向層となるものである。上述したように、このような手法では後述する熱処理工程において成形体を焼結させ、緻密化する必要がある。

る。このため、成形体はコランダム型結晶構造を有する又はもたらす材料の他に、焼結助剤等の微量成分を含んでいてもよい。

[0042] (c) サファイア基板上配向前駆体層の熱処理

配向前駆体層が形成されたサファイア基板を1000℃以上の温度で熱処理する。この熱処理により、配向前駆体層の少なくともサファイア基板近くの部分を緻密な配向層に変換することが可能となる。また、この熱処理により、配向層をヘテロエピタキシャル成長させることが可能となる。すなわち、配向層をコランダム型結晶構造を有する材料で構成することで、熱処理時にコランダム型結晶構造を有する材料がサファイア基板を種結晶として結晶成長するヘテロエピタキシャル成長が生じる。その際、結晶の再配列が起こり、サファイア基板の結晶面に倣って結晶が配列する。この結果、サファイア基板と配向層の結晶軸を揃えることができる。例えば、c面サファイア基板を用いると、サファイア基板と配向層が下地基板の表面に対していずれもc軸配向した態様とすることが可能となる。その上、この熱処理により、配向層の一部に傾斜組成領域を形成することが可能となる。すなわち、熱処理の際に、サファイア基板と配向前駆体層の界面で反応が生じ、サファイア基板中のAl成分が配向前駆体層中に拡散する及び／又は配向前駆体層中の成分がサファイア基板中に拡散して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を含む固溶体で構成される傾斜組成領域が形成される。

[0043] なお、各種CVD法、スパッタリング法、PLD法、CVT法、昇華法等の方法では、1000℃以上の熱処理を経ることなくサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長を生じる場合があることが知られている。しかし、配向前駆体層はその作製時には配向していない状態、すなわち非晶質や無配向の多結晶であり、本熱処理工程時にサファイアを種結晶として結晶の再配列を生じさせることが好ましい。こうすることで、配向層表面に到達する結晶欠陥を効果的に低減することができる。この理由は定かではないが、配向層下部で生じた結晶欠陥が対消滅しやすいためではないかと考えている。

[0044] 熱処理は、コランダム型結晶構造が得られ、サファイア基板を種としたへ

テロエピタキシャル成長が生じるかぎり特に限定されず、管状炉やホットプレート等、公知の熱処理炉で実施することができる。また、これらの常圧（プレスレス）での熱処理だけでなく、ホットプレスやHIP等の加圧熱処理や、常圧熱処理と加圧熱処理の組み合わせも用いることができる。熱処理条件は、配向層に用いる材料によって適宜選択することができる。例えば、熱処理の雰囲気は、大気、真空、窒素及び不活性ガス雰囲気から選択することができる。好ましい熱処理温度も配向層に用いる材料によって変わるが、例えば1000～2000℃が好ましく、1200～2000℃がさらに好ましい。熱処理温度や保持時間はヘテロエピタキシャル成長で生じる配向層の厚さやサファイア基板との拡散で形成される傾斜組成領域の厚さと関係しており、材料の種類、狙いとする配向層、傾斜組成領域の厚さ等によって適宜調整することができる。ただし、予め作製した成形体を配向前駆体層として用いる場合、熱処理中に焼結して緻密化させる必要があり、高温での常圧焼成、ホットプレス、HIP、又はそれらの組み合わせが好適である。例えば、ホットプレスを用いる場合、面圧は50kgf/cm<sup>2</sup>以上が好ましく、より好ましくは100kgf/cm<sup>2</sup>以上、特に好ましくは200kgf/cm<sup>2</sup>以上であり、上限は特に限定されない。また、焼成温度も、焼結及び緻密化並びにヘテロエピタキシャル成長が生じる限り、特に限定されないが、1000℃以上が好ましく、1200℃以上がさらに好ましく、1400℃以上がさらに好ましく、1600℃以上が特に好ましい。焼成雰囲気も大気、真空、窒素及び不活性ガス雰囲気から選択することができる。モールド等の焼成治具は黒鉛製やアルミナ製のものが利用できる。

[0045] (d) 配向層表面の露出

熱処理によりサファイア基板近くに形成される配向層の上には、配向前駆体層又は配向性に劣る若しくは無配向の表面層が存在又は残留しうる。この場合、配向前駆体層に由来する側の面に研削や研磨等の加工を施して配向層の表面を露出させるのが好ましい。こうすることで配向層の表面に優れた配向性を有する材料が露出することになるため、その上に効果的に半導体層を

エピタキシャル成長させることができる。配向前駆体層や表面層を除去する手法は特に限定されるものではないが、例えば、研削及び研磨する手法やイオンビームミリングする手法を挙げることができる。配向層の表面の研磨は、砥粒を用いたラップ加工や化学機械研磨（CMP）により行われるのが好ましい。

## 実施例

[0046] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0047] 例1

(1) ミストCVD法による $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系半導体膜の作製

(1 a) 原料溶液の作製

0.05 mol/Lのガリウムアセチルアセトナート水溶液を調製し、この水溶液に対して1.5%の体積割合で12Nの濃塩酸を加えた。得られた混合液に塩化スズ(II)を0.001 mol/Lの濃度となるように添加して原料溶液とした。

[0048] (1 b) 成膜準備

図2に示される構成のミストCVD装置20を準備した。ミストCVD装置20の構成については前述したとおりである。ミストCVD装置20において、上記(1 a)で得られた原料溶液Lをミスト発生室22内に収容した。基板36として直径5.08 cm (2インチ)のc面サファイア基板を回転ステージ34にセットし、ノズル32の先端と基板36の間の距離を120 mmとした。ヒータ42により、回転ステージ34の温度を480℃にまで昇温させ、温度安定化のため30分保持した。流量調節弁(図示せず)を開いてキャリアガスGとしての窒素ガスを、ミスト発生室22を経て成膜室30内に供給し、成膜室30の雰囲気をキャリアガスGで十分置換した。その後、キャリアガスGの流量を2.0 L/minに調節した。

[0049] (1 c) 成膜

回転ステージ34を60 rpmの回転数で回転させつつ、超音波振動子26を2.4 MHzで振動させることによって原料溶液Lを霧化し、発生したミ

ストMをキャリアガスGによって成膜室30内に導入した。ミストMを成膜室30内、特に基板36（具体的にはサファイア基板）の表面で反応させることによって、基板36上に半導体膜38を1時間にわたって形成した。こうして、基板36及びその上に形成された半導体膜38で構成される複合材料40を得た。

[0050] (2) 半導体膜の評価

(2a) 表面EDX

得られた半導体膜38の表面に対してエネルギー分散型X線分析(EDX)による組成分析を行った結果、Ga及びOのみが検出された。このことから、半導体膜38はGa酸化物で構成されることが分かった。

[0051] (2b) XRD

X線回折(XRD)装置(Bruker-AXS株式会社製、D8-DISCOVER)を用い、図1に示される半導体膜の表面の中心点X、並びに外周点A、B、C及びDにおいて、コランダム型Ga酸化物膜の(104)面に対して以下の条件で $\phi$ スキャンを行った。すなわち、上記各点におけるXRD測定は、 $2\theta$ 、 $\omega$ 、 $\chi$ 及び $\phi$ を調整して $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(104)面のピークが出るように軸立てを行った後、管電圧40kV、管電流40mA、コリメータ径0.5mm、アンチスキャタリングスリット3mmで、 $\omega = 0 \sim 360^\circ$ の範囲、 $\omega$ ステップ幅 $0.005^\circ$ 、及び計数時間0.5秒の条件で行った。検出された3つの主ピークのピークトップ値を平均し、主ピークのピーク強度とした。また、主ピークから $60^\circ$ ずれた $\omega$ で検出される回転ドメインに起因する3つの副ピークのピークトップ値を平均し、回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度とした。

[0052] なお、外周点A、B、C及びDとは、i) 外周点A及び外周点Cを結ぶ直線と、外周点B及び外周点Dを結ぶ直線とが中心点Xで直角に交わり、かつ、ii) 外周点A、B、C及びDの半導体膜の外縁からの各最短距離が半導体膜の半径の $1/5$ となるように定められた。中心点X、並びに外周点A、B、C及びDにおける、主ピークのピーク強度に対する、回転ドメインに起

因する副ピークのピーク強度の割合  $I_x$ 、 $I_A$ 、 $I_B$ 、 $I_C$  及び  $I_D$  をそれぞれ算出した。また、 $I_A$ 、 $I_B$ 、 $I_C$  及び  $I_D$  の算術平均値  $I_M$  及び  $|I_x - I_M|$  を算出した。結果は、表 1 に示されるとおりであった。

[0053] (2c) 膜厚

膜厚は、断面 TEM 観察により評価した。TEM 観察に用いる試験片は、上記 (1) と同様の方法で別途作製した複合材料 40 に対し、図 1 に示される中心点 X、並びに外周点 A、B、C 及び D の 5 点付近から、FIB によりサンプリングし、イオンミリングにより薄片化することで作製した。日立製透過型電子顕微鏡 H-90001 UHR-1 を用い、加速電圧 300 kV で断面観察を行い、各サンプルに対して膜厚を測定し、5 サンプルの膜厚の平均値を半導体膜の厚さとした。結果は、表 1 に示されるとおりであった。

[0054] (2d) 体積抵抗率

抵抗率計 (三菱化学製、ロレスタ GP、MCP-T610 型) を用いて四探針法により半導体膜 38 の体積抵抗率を測定した。具体的には、図 1 に示される中心点 X、並びに外周点 A、B、C 及び D における、半導体膜 38 の体積抵抗率  $R_x$ 、 $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_C$  及び  $R_D$  をそれぞれ測定した。また、 $R_x$ 、 $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_C$  及び  $R_D$  の値のうち最大値を  $R_{max}$ 、最小値を  $R_{min}$  とし、 $(R_{max} - R_{min}) / R_{max}$  の値を算出した。結果は、表 1 に示されるとおりであった。

[0055] (2e) デバイス均質性

(デバイスの作製)

上記 (1c) で得られた複合材料 40 を、中心点 X、並びに外周点 A、B、C 及び D の各位置がほぼ中心となるように 10 mm 角に切断して、5 つの複合材料片 40' を得た。図 4 に示されるように、複合材料片 40' は基板 36 及び半導体膜 38 で構成されており、デバイスを作製する上で、基板 36 を下地基板 72 として、半導体膜 38 を  $n^+$  層 74 として用いる。複合材料片 40' の半導体膜 38 ( $n^+$  層 74) 側の面における、端部から 2 mm × 10 mm の領域をサファイア基板 (図示せず) でマスキングした後、 $n^-$  層 76

を形成した。n<sup>-</sup>層76の形成は、上記(1a)における原料溶液の作製でドーパント(具体的には塩化スズ(11))を添加しなかったこと、及び上記(1c)において回転ステージ34を回転させずに30分間の成膜を行ったこと以外は、上記(1)と同様にして行った。n<sup>-</sup>層76の形成後、マスクングとしてのサファイア基板(図示せず)を取り外して、n<sup>+</sup>層74を露出させた。n<sup>+</sup>層74の露出領域にTi電極78(オーミック電極)を形成する一方、n<sup>-</sup>層上にPt電極80(ショットキー電極)を形成した。Ti電極78及びn<sup>-</sup>層上にPt電極80を形成した。こうして、図4に示されるような横型のショットキーバリアダイオード70を作製した。

[0056] (デバイスの評価)

ショットキーバリアダイオード70について、順方向に10Vの電圧を印加した際に流れる電流(ON電流)  $I_{ON}$  と、逆方向に10Vの電圧を印加した際に流れる電流(OFF電流)  $I_{OFF}$  と測定し、ON電流  $I_{ON}$  に対するOFF電流  $I_{OFF}$  の比(すなわち  $I_{ON}/I_{OFF}$ ) をP値とした。このとき、中心点X、並びに外周点A、B、C及びDに対応するショットキーバリアダイオード70の各々に対してP値を測定して、それぞれ  $P_X$ 、 $P_A$ 、 $P_B$ 、 $P_C$  及び  $P_D$  とした。また、それらの常用対数の値  $\log P_X$ 、 $\log P_A$ 、 $\log P_B$ 、 $\log P_C$  及び  $\log P_D$  の算術平均値を  $M_P$  としたとき、 $|M_P - \log P_X|$ 、 $|M_P - \log P_A|$ 、 $|M_P - \log P_B|$ 、 $|M_P - \log P_C|$  及び  $|M_P - \log P_D|$  の5つの値のうち、0.5以下となるものの個数をSとし、 $(S/5) \times 100$  [%] により算出された値をデバイスの均質性を表す指数とした。結果は、表1に示されるとおりであった。

[0057] なお、本例では、ショットキーバリアダイオード70はデバイスの均質性を簡易的に評価するために横型デバイスの形態としているが、下地基板72を除去して作製する縦型のデバイスにおいても、本例の横型デバイスと同様の傾向を示す。

[0058] 例2

上記(1a)の原料溶液の作製において塩化スズ(11)の濃度を0.0

1 mol/Lとしたこと、及び、上記（1 c）における成膜条件を表1に示されるように変更したこと以外は、例1と同様にして半導体膜の作製及び各種評価を行った。結果は、表1に示されるとおりであった。

[0059] 例3

上記（1 b）及び（1 c）の装置及び成膜条件を表1に示されるように変更したこと以外は、例2と同様にして半導体膜の作製及び各種評価を行った。結果は、表1に示されるとおりであった。

[0060] 例4

上記（1 a）の原料溶液の作製を以下のとおり行ったこと、及び上記（1 c）及び（1 d）の装置及び成膜条件を表1に示されるように変更したこと以外は、例2と同様にして半導体膜の作製及び各種評価を行った。結果は、表1に示されるとおりであった。

[0061] （原料溶液の作製）

臭化ガリウム及び酸化ゲルマニウムを物質量比で100：5となるように含有する原料水溶液を調製した。この水溶液に48%臭化水素酸溶液を体積割合で10%含有させた。酸化ゲルマニウム（IV）の濃度は $5.0 \times 10^{-3}$  mol/Lとした。

[0062] 例5

上記（1 b）及び（1 c）の装置及び成膜条件を表1に示されるように変更したこと、及び上記（1 c）の成膜において基板36として以下のようにして作製された複合下地基板を用いたこと以外は、例2と同様にして半導体膜の作製及び各種評価を行った。結果は、表1に示されるとおりであった。

[0063] （複合下地基板の作製）

（a）配向前駆体層の作製

市販の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 粉末100重量部に $\text{TiO}_2$ 粉末2.4重量部を添加して湿式混合し、得られた混合粉末をポットミルにて粉碎処理して粒径D50が $0.4 \mu\text{m}$ の $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合粉末を原料粉末として得た。この原料粉末と、種基板としてのサファイア（直径5.08 cm（2インチ）、厚さ0.

43 mm、c面、オフ角0.2°)を用いて、図3に示されるエアロゾルデポジション(AD)装置50により種基板(サファイア基板)上にAD膜を形成した。エアロゾルデポジション(AD)装置50の構成については前述したとおりである。

[0064] AD成膜条件は以下のとおりとした。すなわち、キャリアガスはN<sub>2</sub>とし、長辺5 mm×短辺0.3 mmのスリットが形成されたセラミックス製のノズルを用いた。ノズルのスキャン条件は、1 mm/sのスキャン速度で、スリットの長辺に対して垂直且つ進む方向に55 mm移動、スリットの長辺方向に5 mm移動、スリットの長辺に対して垂直且つ戻る方向に55 mm移動、スリットの長辺方向且つ初期位置とは反対方向に5 mm移動、とのスキャンを繰り返し、スリットの長辺方向に初期位置から55 mm移動した時点で、それまでとは逆方向にスキャンを行い、初期位置まで戻るサイクルを1サイクルとし、これを300サイクル繰り返した。室温での1サイクルの成膜において、搬送ガスの設定圧力を0.06 MPa、流量を6 L/min、チャンバ内圧力を100 Pa以下に調整した。このようにして形成したAD膜(配向前駆体層)の厚さは約60 μmであった。

[0065] (b) 配向前駆体層の熱処理

AD膜(配向前駆体層)が形成されたサファイア基板をAD装置から取り出し、窒素雰囲気中で1600℃にて4時間アニールした。

[0066] (c) 結晶成長厚さの測定

上記(a)及び(b)と同様の方法で別途作製したAD膜(配向前駆体層)を準備し、板面と直交する方向で基板の中心部を通るように切断した。切断した試料に対してダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工にて断面を平滑化し、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨(CMP)により鏡面仕上げを施した。得られた断面を走査型電子顕微鏡(株式会社日立ハイテクノロジーズ製、SU-5000)にて撮影した。研磨後の断面の反射電子像を観察すると、結晶方位の違いによるチャネリングコントラストにより、多結晶となって残留した配向前駆体層(以下、多結晶部という)と、配向層とをそれぞれ

れ特定することができた。こうして各層の厚さを見積もった結果、配向層の膜厚は約 $50\mu\text{m}$ 、多結晶部の膜厚は約 $10\mu\text{m}$ であった。

[0067] (d) 研削及び研磨

得られた基板のAD膜に由来する側の面を配向層が露出するまで、#2000までの番手の砥石を用いて研削した後、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面をさらに平滑化した。その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨(CMP)により鏡面仕上げを施し、サファイア基板上に配向層を備えた複合下地基板を得た。なお、基板のAD膜に由来する側の面を「表面」とした。研削及び研磨量は、多結晶部と配向層を合わせて約 $30\mu\text{m}$ であり、複合下地基板上に形成された配向層の厚さは約 $30\mu\text{m}$ となった。

[0068] 例6

上記(1b)及び(1c)の装置及び成膜条件を表1に示されるように変更したこと、複合下地基板として $10.0\text{cm}$ のものを作製して用いたこと、及びAD法での成膜範囲を $110\text{mm}$ 四方の領域に拡大したこと以外は、例5と同様にして半導体膜の作製及び各種評価を行った。結果は、表1に示されるとおりであった。

[0069] 例7及び8 (比較)

上記(1c)の成膜条件を表1に示されるように変更した(例えばステージ回転数を $0\text{rpm}$ とした)こと以外は、例1と同様にして半導体膜の作製及び各種評価を行った。結果は、表1に示されるとおりであった。

[0070] 例9 (比較)

上記(1a)の原料溶液の作製において塩化スズ(II)の濃度を $0.02\text{mol/L}$ としたこと、及び上記(1c)の成膜条件を表1に示されるように変更した(例えばステージ回転数を $0\text{rpm}$ とした)こと以外は、例1と同様にして半導体膜の作製及び各種評価を行った。結果は、表1に示されるとおりであった。

[0071]

[表1]

表 1

|  | 例 1                                    | 例 2   | 例 3   | 例 4   | 例 5        | 例 6        | 例 7*  | 例 8*  | 例 9*  |       |
|--|--|-------|-------|-------|------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| 基板の種類  | サファイア                                  | サファイア | サファイア | サファイア | 複合下地<br>基板 | 複合下地<br>基板 | サファイア | サファイア | サファイア |       |
| 基板サイズ (cm)   | 5.08                                   | 5.08  | 5.08  | 10.0  | 5.08       | 10.0       | 5.08  | 5.08  | 5.08  |       |
| 成膜時間 (h)   | 1                                      | 2     | 2     | 1     | 2          | 3          | 1     | 3     | 1     |       |
| スル先端と基板の間の距離 (mm)  | 120                                    | 120   | 110   | 110   | 100        | 100        | 120   | 120   | 120   |       |
| ステージ回転数 (rpm)  | 60                                     | 200   | 120   | 120   | 0          | 80         | 0     | 0     | 0     |       |
| 膜厚 (nm)  | 1350                                   | 2065  | 2689  | 1264  | 2513       | 3014       | 1551  | 3584  | 1420  |       |
| XRD φ スキャンにおける<br>主ピークのピーク強度に対する<br>回転メインのピーク強度<br>の割合 (%) | $I_x$                                  | 0.94  | 0.12  | 0.28  | 0.35       | 0          | 0.97  | 5.9   | 10    |       |
|  | $I_A$                                  | 0.68  | 0.34  | 0.18  | 0.54       | 0.06       | 5.2   | 6.4   | 21    |       |
|  | $I_B$                                  | 0.69  | 0.38  | 0.15  | 0.61       | 0          | 3.5   | 3.1   | 23    |       |
|  | $I_C$                                  | 0.72  | 0.34  | 0.16  | 0.65       | 0          | 6.4   | 11    | 25    |       |
|  | $I_D$                                  | 0.64  | 0.33  | 0.11  | 0.56       | 0.01       | 4.5   | 6.1   | 12    |       |
|  | $I_A, I_B, I_C$ 及び $I_D$ の<br>平均 $I_M$ | 0.68  | 0.35  | 0.15  | 0.59       | 0.02       | 0.00  | 4.90  | 6.65  | 20.25 |
|  | $ I_x - I_M $                          | 0.26  | 0.23  | 0.13  | 0.24       | 0.02       | 0.00  | 3.93  | 0.75  | 10.25 |
| 体積抵抗率<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ )                      | $R_x$                                  | 0.97  | 0.045 | 0.067 | 0.063      | 0.02       | 0.018 | 1.2   | 16    |       |
|  | $R_A$                                  | 0.51  | 0.087 | 0.056 | 0.098      | 0.026      | 0.017 | 21    | 60    |       |
|  | $R_B$                                  | 0.54  | 0.085 | 0.057 | 0.091      | 0.018      | 0.019 | 15    | 47    |       |
|  | $R_C$                                  | 0.59  | 0.079 | 0.06  | 0.096      | 0.014      | 0.019 | 35    | 201   |       |
|  | $R_D$                                  | 0.55  | 0.08  | 0.058 | 0.092      | 0.021      | 0.016 | 29    | 32    |       |
| デハイス均質性指数 (%)  | 0.47                                   | 0.48  | 0.16  | 0.36  | 0.46       | 0.16       | 0.97  | 0.92  | 0.51  |       |
|  | 40                                     | 60    | 100   | 60    | 80         | 100        | 0     | 0     | 0     |       |

\*は比較例を示す。

## 請求の範囲

- [請求項1]  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、又は $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体で構成されるコランダム型結晶構造を有する結晶を主相とする半導体膜であって、  
前記半導体膜が直径5.08cm（2インチ）以上のサイズの円形状であり、  
前記半導体膜の表面の中心点X並びに4つの外周点A、B、C及びDの各々において、前記結晶の（104）面に対してX線回折（XRD） $\phi$ スキャン測定を行った場合に、主ピークのピーク強度に対する、回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合が1.00%以下であり、  
前記外周点A、B、C及びDが、i）前記外周点A及び前記外周点Cを結ぶ直線と、前記外周点B及び前記外周点Dを結ぶ直線とが前記中心点Xで直角に交わり、かつ、ii）前記外周点A、B、C及びDの前記半導体膜の外縁からの各最短距離が前記半導体膜の半径の1/5となるように定められる、半導体膜。
- [請求項2] 前記中心点Xで測定された前記主ピークのピーク強度に対する、前記回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合を $I_x\%$ とし、かつ、前記外周点A、B、C及びDで測定された前記主ピークのピーク強度に対する、前記回転ドメインに起因する副ピークのピーク強度の割合の算術平均値を $I_M\%$ とした場合に、 $|I_x - I_M| \leq 0.20$ の関係を満たす、請求項1に記載の半導体膜。
- [請求項3] 前記中心点X並びに前記外周点A、B、C及びDで測定された前記半導体膜の厚さの算術平均値が2.0 $\mu$ m以上である、請求項1又は2に記載の半導体膜。
- [請求項4] 前記中心点X並びに前記外周点A、B、C及びDで測定された体積抵抗率がいずれも0.10 $\Omega \cdot$ cm以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の半導体膜。
- [請求項5] 前記中心点X並びに前記外周点A、B、C及びDで測定された体積

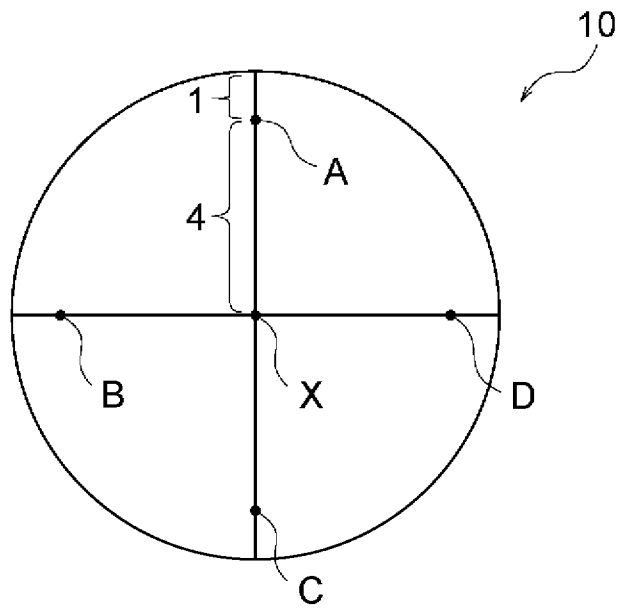
抵抗率の最大値  $R_{max}$  と最小値  $R_{min}$  が、 $[(R_{max} - R_{min}) / R_{max}] \leq 0.20$  の関係を満たす、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の半導体膜。

[請求項6] 前記半導体膜が、ドーパントとして 14 族元素を  $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  の割合で含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の半導体膜。

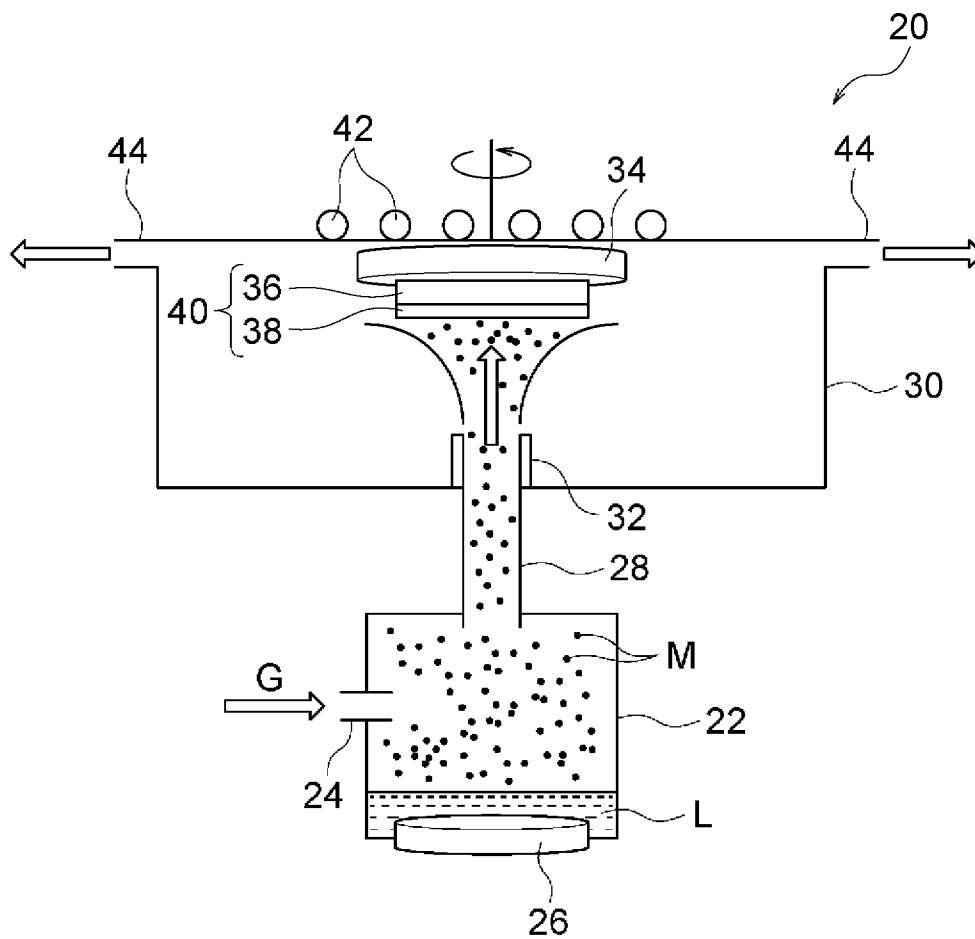
[請求項7] 前記半導体膜が、直径 5.08 cm ( $\phi 2$  インチ) 以上のサイズの円形状の支持基板上に形成された、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の半導体膜。

[請求項8] 直径 5.08 cm ( $\phi 2$  インチ) 以上のサイズの円形状の支持基板と、前記支持基板上に形成された請求項 1～6 のいずれか一項に記載の半導体膜とを備えた、複合材料。

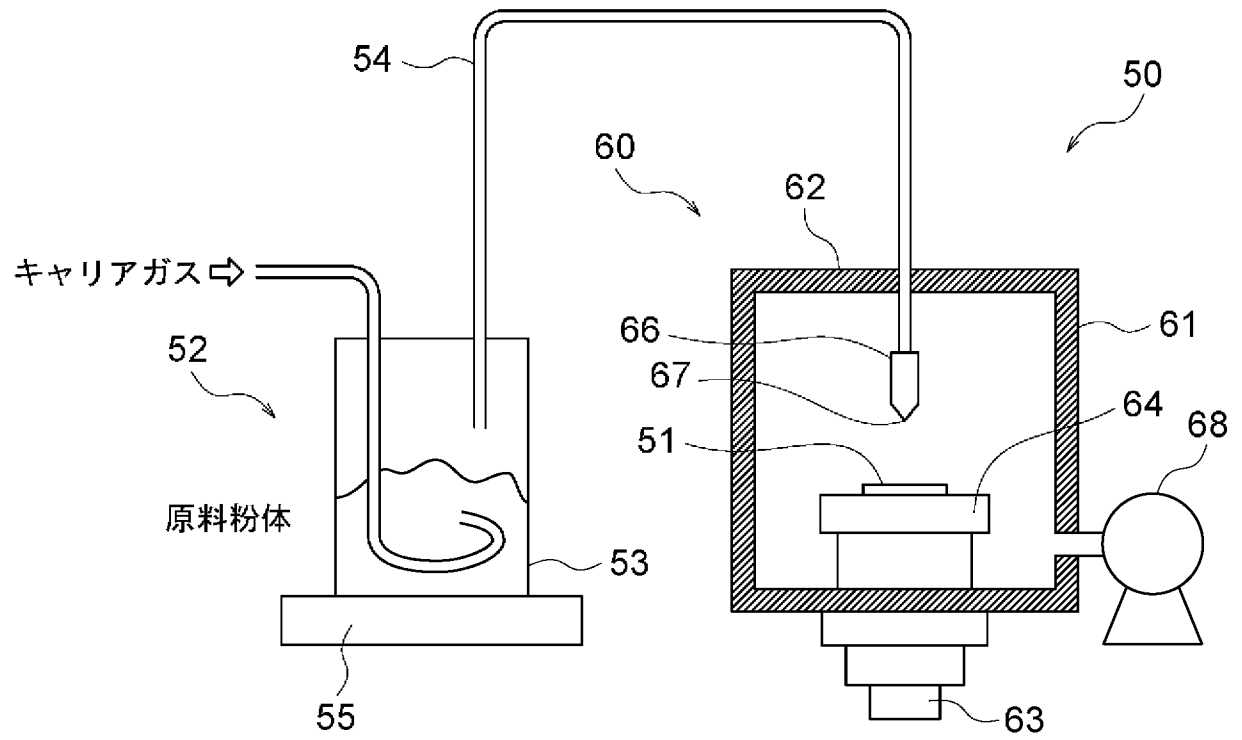
[図1]



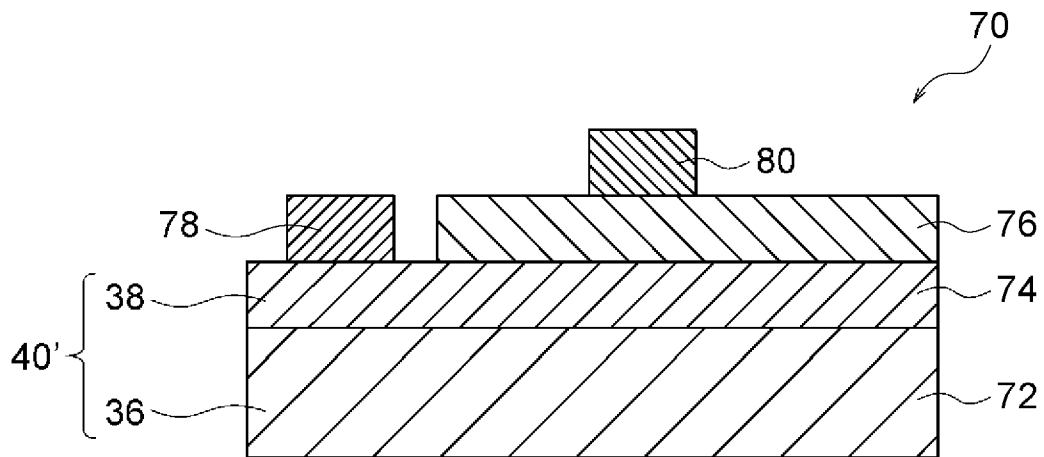
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/025963

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. H01L21/365(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C30B29/16(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/24(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)

Int. Cl. H01L21/365, C23C16/40, C30B29/16, H01L21/368, H01L29/24

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 1971-2019  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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         | JP 2016-146442 A (FLOSFIA INC.) 12 August 2016, paragraphs [0021]-[0037] & US 2016/0222511 A1, paragraphs [0042]-[0058] & EP 3051002 A1 & KR 10-2016-0093510 A & TW 201627521 A & CN 105986246 A | 1-8                   |
| Y         | JP 2016-157878 A (FLOSFIA INC.) 01 September 2016, paragraphs [0008]-[0015] (Family: none)   | 1-8                   |
| Y         | JP 2016-155714 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 01 September 2016, paragraphs [0028]-[0030] (Family: none)   | 4-6                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | “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  |
| “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | “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   |
| “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date   | “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 |
| “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) | “&” document member of the same patent family  |
| “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  |  |

|   |  |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>30.07.2019 | Date of mailing of the international search report<br>13.08.2019 |
|---|--|

|  |   |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |
|--|---|

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/365(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C30B29/16(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/24(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. H01L21/365, C23C16/40, C30B29/16, H01L21/368, H01L29/24

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 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| Y               | JP 2016-146442 A (株式会社F L O S F I A) 2016.08.12,<br>[0021]-[0037] & US 2016/0222511 A1, [0042]-[0058] & EP 3051002<br>A1 & KR 10-2016-0093510 A & TW 201627521 A & CN 105986246 A | 1-8            |
| Y               | JP 2016-157878 A (株式会社F L O S F I A) 2016.09.01,<br>[0008]-[0015] (ファミリーなし)   | 1-8            |
| Y               | JP 2016-155714 A (国立研究開発法人物質・材料研究機構)<br>2016.09.01, [0028]-[0030] (ファミリーなし)   | 4-6            |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.07.2019

国際調査報告の発送日

13.08.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）  
 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）

宇多川 勉

50

3125

電話番号 03-3581-1101 内線 3559