

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7620719号
(P7620719)

(45)発行日 令和7年1月23日(2025.1.23)

(24)登録日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(51)国際特許分類	F I	
C 3 0 B 29/16 (2006.01)	C 3 0 B 29/16	
C 3 0 B 25/18 (2006.01)	C 3 0 B 25/18	
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C 16/40	
H 0 1 L 21/365(2006.01)	H 0 1 L 21/365	
H 0 1 L 21/368(2006.01)	H 0 1 L 21/368	L
請求項の数 9 (全17頁)		

(21)出願番号	特願2023-543703(P2023-543703)	(73)特許権者	000004064
(86)(22)出願日	令和4年6月9日(2022.6.9)		日本碍子株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/023323		愛知県名古屋瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
(87)国際公開番号	WO2023/026633	(74)代理人	100113365
(87)国際公開日	令和5年3月2日(2023.3.2)		弁理士 高村 雅晴
審査請求日	令和5年9月7日(2023.9.7)	(74)代理人	100209336
(31)優先権主張番号	特願2021-139270(P2021-139270)		弁理士 長谷川 悠
(32)優先日	令和3年8月27日(2021.8.27)	(74)代理人	100218800
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 河内 亮
		(72)発明者	柴田 宏之
			愛知県名古屋瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
			日本碍子株式会社内
		(72)発明者	吉川 潤
			愛知県名古屋瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
			日本碍子株式会社内
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 半導体膜及び複合基板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】
ε - G a 2 O 3、又は ε - G a 2 O 3 系固溶体で構成される結晶を主相とする、半導体膜であって、
レーザーラマン分光法により測定される、前記半導体膜のラマンスペクトルにおける 2 5 0 c m - 1 付近のピークの半値幅が 1 0 c m - 1 以下であり、
前記半導体膜の表面の、前記半導体膜の外周縁に内接する最大円の中心点 X 並びに 4 つの外周点 A、B、C 及び D の各々において、レーザーラマン分光法により測定される、前記半導体膜のラマンスペクトルにおける 2 5 0 c m - 1 付近のピークの半値幅が 1 0 c m - 1 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、i i) 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、
前記半導体膜は、前記半導体膜の外周縁に内接する最大円の直径が 5 . 0 8 c m 以上となるサイズを有する、半導体膜。
【請求項 2】
前記半導体膜のラマンスペクトルにおいて、2 5 0 c m - 1 付近でのピーク強度 I 2 5 0 の、2 6 0 c m - 1 付近でのピーク強度 I 2 6 0 に対するピーク強度比 I 2 5 0 / I 2 6 0 が、2 . 0 以上である、請求項 1 に記載の半導体膜。

【請求項 3】

前記半導体膜のラマンスペクトルにおける 113 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の半導体膜。

【請求項 4】

前記半導体膜の表面の Ti 濃度が $1.0 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の半導体膜。

【請求項 5】

前記半導体膜の表面の Fe 濃度が $1.0 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の半導体膜。

【請求項 6】

前記半導体膜の表面の Na 濃度が $2.0 \times 10^{13}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の半導体膜。

【請求項 7】

前記半導体膜の表面の F 濃度が $2.0 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の半導体膜。

【請求項 8】

前記半導体膜の表面の Si 濃度が $1.0 \times 10^{16}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の半導体膜。

【請求項 9】

GaN 単結晶基板と、前記 GaN 単結晶基板上に形成された請求項 1 又は 2 に記載の半導体膜とを備えた、複合基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜及びそれを含む複合基板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、酸化ガリウム (Ga_2O_3) が半導体用材料として着目されている。酸化ガリウムは α 、 β 、 γ 、 δ 及び ϵ 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、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は約 5 eV のバンドギャップを有し、約 870°C までの高い安定性を有すると共に、混晶形成によるバンドギャップ制御が可能である。また、高電子移動度トランジスタ (HEMT) への適用には二次元電子ガスの生成が必要であるところ、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は自発分極を示す結晶構造を有するため、高耐圧かつ低消費電力の次世代パワー半導体材料等として大きな注目を集めている。 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は準安定相であり単結晶基板は実用化されておらず、異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長により作製される。

【0003】

例えば、特許文献 1 (特許第 6436538 号) には、 HVPE 法 (ハライド気相成長法) を用いて作製した、半導体素子に適用可能な不純物濃度の低い $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶が開示されている。非特許文献 1 (Yuichi Oshima et al. "Epitaxial growth of phase-pure $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by halide vapor phase epitaxy" J. Appl. Phys, 118, 085301 (2015)) には、 HVPE 法により GaN 基板や AlN 基板上に形成した $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 半導体膜が開示されている。特許文献 2 (特開 2019-46984 号公報) には、ミスト CVD 法により、準安定の結晶構造を有する半導体結晶を主成分として含む第 1 の半導体膜、及び第 1 の半導体膜の主成分とは組成が異なり、六方晶の結晶構造を有する半導体結晶を主成分として含む第 2 の半導体膜 (主成分が $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$) をそれぞれ形成することにより、半導体特性に優れた半導体装置を製造する方法が開示されている。

【0004】

$\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は強誘電体特性を持ち、自発分極を生成する結晶構造を有するため、 GaN と同様に HEMT への応用が期待されている。こうした半導体の導電性等の特性は一般にドーピングにより制御される。例えば、成膜原料にドーパントを含ませる手法や、イ

10

20

30

40

50

オン注入といった手法が行われる。一方で、こうした意図的なドーピングとは異なり、成膜容器からのコンタミネーションや原料に由来した不純物が膜中に含まれることがある。こうした不純物は半導体膜の諸特性のバラツキ要因となりうることから、可能な限り低減させることが望ましい。特に Fe、Ti 等の遷移金属元素、Na 等のアルカリ金属、F 等のハロゲン元素が半導体膜に含まれると、半導体膜の諸特性のバラツキが生じやすい。

【0005】

ところで、半導体膜の結晶性を評価する手法としてラマン分光法が知られている。ラマン分光法では物質に光を照射して散乱を生じさせ、その散乱光を分光してラマンスペクトルを得ることで、物質の結晶性を評価することができる。例えば、ある物質のラマンスペクトルにおける所定のラマンピークの半値幅が小さい場合、その物質の結晶性は高いものと評価することができる。例えば、非特許文献 2 (Francesco Boschi, "Growth and Investigation of Different Gallium Oxide Polymorphs," UNIVERSITA DEGLI STUDI DI PARMA, Dottorato di Ricerca in Fisica, Ciclo XXIX, 2017) には、c 面サファイア基板上に成膜された ϵ -Ga₂O₃ 膜のラマンスペクトルが報告されているが、250 cm⁻¹ 付近のピークの半値幅は比較的ブロードであり、膜の結晶性は低かった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第 6 4 3 6 5 3 8 号

【文献】特開 2 0 1 9 - 4 6 9 8 4 号公報

20

【非特許文献】

【0007】

【文献】Yuichi Oshima et al. "Epitaxial growth of phase-pure ϵ -Ga₂O₃ by halide vapor phase epitaxy" J. Appl. Phys, 118, 085301 (2015)

【文献】Francesco Boschi, "Growth and Investigation of Different Gallium Oxide Polymorphs," UNIVERSITA DEGLI STUDI DI PARMA, Dottorato di Ricerca in Fisica, Ciclo XXIX, 2017

【文献】Ildiko Cora et al. "The real structure of ϵ -Ga₂O₃ and its relation to κ -phase," CrystEngComm, 2017, 19, 1509-1516

【文献】F. Mezzadri, et al., "Crystal Structure and Ferroelectric Properties of ϵ -Ga₂O₃ Films Grown on (0001)-Sapphire," Inorg. Chem. 2016, 55, 12079-12084

30

【発明の概要】

【0008】

上述したように、 ϵ -Ga₂O₃ は強誘電体特性を持ち、自発分極を生成する結晶構造を有し、混晶形成によるバンドギャップ制御が可能であるという利点を有するため、Ga₂N と同様に高電子移動度トランジスタ (H E M T) への応用が期待されている。しかし、不純物が膜中に含まれることがあり、これにより半導体膜の諸特性のバラツキが生じてしまうという問題がある。このように、従来は不純物が少ない ϵ -Ga₂O₃ 系半導体膜を得ることが困難であった。

【0009】

40

本発明者らは、今般、ラマンスペクトルにおける 250 cm⁻¹ 付近のピークの半値幅を制御して ϵ -Ga₂O₃ 系半導体膜の結晶性を高めることにより、 ϵ -Ga₂O₃ 系半導体膜の不純物濃度を低減できるとの知見を得た。

【0010】

したがって、本発明の目的は、不純物濃度が低い ϵ -Ga₂O₃ 系半導体膜を提供することにある。

【0011】

本発明によれば、以下の態様が提供される。

[態様 1]

ϵ -Ga₂O₃、又は ϵ -Ga₂O₃ 系固溶体で構成される結晶を主相とする、半導体膜

50

であって、

レーザーラマン分光法により測定される、前記半導体膜のラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下である、半導体膜。

[態様 2]

前記半導体膜の表面の、前記半導体膜の外周縁に内接する最大円の中心点 X 並びに 4 つの外周点 A、B、C 及び D の各々において、レーザーラマン分光法により測定される、前記半導体膜のラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 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、態様 1 に記載の半導体膜。

10

[態様 3]

前記半導体膜のラマンスペクトルにおいて、 250 cm^{-1} 付近でのピーク強度 I_{250} の、 260 cm^{-1} 付近でのピーク強度 I_{260} に対するピーク強度比 I_{250}/I_{260} が、2.0 以上である、態様 1 又は 2 に記載の半導体膜。

[態様 4]

前記半導体膜のラマンスペクトルにおける 113 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下である、態様 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の半導体膜。

[態様 5]

前記半導体膜の表面の Ti 濃度が $1.0 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、態様 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の半導体膜。

20

[態様 6]

前記半導体膜の表面の Fe 濃度が $1.0 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、態様 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の半導体膜。

[態様 7]

前記半導体膜の表面の Na 濃度が $2.0 \times 10^{13}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、態様 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の半導体膜。

[態様 8]

前記半導体膜の表面の F 濃度が $2.0 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、態様 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の半導体膜。

30

[態様 9]

前記半導体膜の表面の Si 濃度が $1.0 \times 10^{16}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である、態様 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の半導体膜。

[態様 10]

GaN 単結晶基板と、前記 GaN 単結晶基板上に形成された態様 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の半導体膜とを備えた、複合基板。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【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。

40

【図 2】HVPE（ハライド気相成長法）装置の構成を示す模式断面図である。

【図 3】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 4】例 1 で作製した半導体膜において測定されたラマンスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

半導体膜

本発明による半導体膜は、 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、又は $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体で構成される結晶を主相とするものである。したがって、本発明による半導体膜は、 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜と称することができる。また、この半導体膜は、レーザーラマン分光法により測定

50

される、半導体膜のラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下である。このように、ラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅を制御して $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜の結晶性を高めることにより、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜の不純物濃度を低減できる。ここで、ラマンスペクトルにおける波数（ラマンシフト）の「付近」とは、典型的にはその波数から $\pm 5.0\text{ cm}^{-1}$ の範囲を意味する。例えば、「 250 cm^{-1} 付近のピーク」とは、典型的には「 $245 \sim 255\text{ cm}^{-1}$ のピーク」を意味する。

【0014】

前述したように、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は強誘電体特性を持ち、自発分極を生成する結晶構造を有し、混晶形成によるバンドギャップ制御が可能であるという利点を有するため、 GaN と同様に高電子移動度トランジスタ（HEMT）への応用が期待されている。しかし、不純物が膜中に含まれることがあり、これにより半導体膜の諸特性のバラツキが生じてしまうという問題がある。このように、従来は不純物が少ない $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜を得ることが困難であった。この点、本発明の半導体膜によれば、膜の結晶性を高めることにより、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜の不純物濃度を低減できるため、上述した問題を好都合に解消することができる。

【0015】

この半導体膜は、膜表面の、半導体膜の外周縁に内接する最大円（以下、最大内接円という）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、レーザーラマン分光法により測定される、半導体膜のラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下であるのが好ましい。このとき、外周点A、B、C及びDが、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。また、この半導体膜は円形状であるのが好ましく、その場合は図1に示されるように半導体膜10の最大内接円は外周縁と一致しうる。このように互いに十分に離れた5点においてラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下である $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 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、上記半値幅が小さいものといえることができ、そのような半導体膜は結晶性が高く不純物濃度が低い。

【0016】

本発明の半導体膜は、ラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下であり、好ましくは 8.0 cm^{-1} 以下であり、より好ましくは 7.0 cm^{-1} 以下である。不純物濃度の低減の観点から、ラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は小さければ小さい方が良いため、ラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の下限値は特に限定されないが、典型的には 0.1 cm^{-1} 以上、より典型的には 1.0 cm^{-1} 以上である。

【0017】

本発明の半導体膜は、（好ましくは最大内接円の中心点X並びに外周点A、B、C及びDの各々における）ラマンスペクトルにおいて、 250 cm^{-1} 付近でのピーク強度 I_{250} の、 260 cm^{-1} 付近でのピーク強度 I_{260} に対するピーク強度比 I_{250}/I_{260} が、2.0以上であるのが好ましく、より好ましくは5.0以上であり、さらに好ましくは8.0以上である。 I_{250}/I_{260} は、高い方が良いためその上限値は特に限定されないが、典型的には5.0以下である。ここで、「 260 cm^{-1} 付近」とは、典型的には 250 cm^{-1} 付近でのピークの波数に 10 cm^{-1} を足した波数を意味する。例えば、 250 cm^{-1} 付近のピークのピークトップが 245 cm^{-1} であった場合、「 260 cm^{-1} 付近」のピークとは 255 cm^{-1} のピークを意味する。

【0018】

本発明の半導体膜は、（好ましくは最大内接円の中心点X並びに外周点A、B、C及びDの各々における）ラマンスペクトルにおける 113 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下であるのが好ましく、より好ましくは 8.0 cm^{-1} 以下であり、さらに好

10

20

30

40

50

ましくは 6.0 cm^{-1} 以下である。不純物濃度の低減の観点から、ラマンスペクトルにおける 113 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は小さければ小さい方が良いため、ラマンスペクトルにおける 113 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の下限値は特に限定されないが、典型的には 0.1 cm^{-1} 以上、より典型的には 1.0 cm^{-1} 以上である。

【0019】

上述したように、特に Fe、Ti 等の遷移金属元素、Na 等のアルカリ金属、F 等のハロゲン元素が半導体膜に含まれると、半導体膜の諸特性のパラツキが生じやすい。この点、本発明の半導体膜は結晶性が高いため含まれる不純物を少なくすることができる。すなわち、半導体膜の表面の Ti 濃度は $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。半導体膜の表面の Fe 濃度は $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。半導体膜の表面の Na 濃度は $2.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。半導体膜の表面の F 濃度は $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。同様に、半導体膜の表面の Si 濃度は $1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。半導体膜表面における Ti、Fe、Na、F 及び Si の各元素の濃度は低い方が良いため、その下限は特に限定されない。

【0020】

もっとも、Si は半導体膜へのドーパントとして用いられることもあり、その場合、半導体膜の表面の Si 濃度は上記好ましい範囲の上限を超えてもよく、例えば $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ でありうる。

【0021】

上述のとおり、本発明の半導体膜は、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、又は $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体で構成される結晶を主相とするものである。本明細書において「 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、又は $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体で構成される結晶を主相とする」とは、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、又は $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体で構成され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。 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体は、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に他の成分が固溶したものである。例えば、本発明の半導体膜は、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ti_2O_3 、 V_2O_3 、 Ir_2O_3 、 Rh_2O_3 、 In_2O_3 及び Al_2O_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 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体で構成されるものとして行うことができる。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。また、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体には、その他の成分として、Si、Sn、Ge、N、Mg 等の元素がドーパントとして含まれていてもよい。

【0022】

ところで、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶構造は、現在の技術水準では十分に解明されていないこともあり、結晶構造解析で、 $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同定されるものが $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ としても同定されたり、あるいは $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同定されるものが $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ としても同定されたりすることが起こりうる。例えば、非特許文献 3 (Ildiko Cora et al., "The real structure of $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and its relation to κ -phase," CrystEngComm, 2017, 19, 1509-1516) には、プローブ技術の分解能によっては、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶構造 (六方晶) と $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶構造 (直方晶) とが混同される可能性があることが示唆されている。したがって、本明細書において「 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 」という用語は、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$

のみを指すものではなく、 $\kappa - \text{Ga}_2\text{O}_3$ をも指すものとする。すなわち、本明細書において、 $\kappa - \text{Ga}_2\text{O}_3$ の結晶構造を有すると同定されるものであっても、「 $\varepsilon - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 」とみなすものとし、「 $\varepsilon - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 」なる用語に包含されるものとする。

【0023】

本発明の $\varepsilon - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜の略法線方向の配向方位は特に限定されないが、 c 軸配向であることが好ましい。もっとも、典型的な $\varepsilon - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜は、 $\varepsilon - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 、又は $\varepsilon - \text{Ga}_2\text{O}_3$ と異種材料の混晶で構成され、 c 軸及び a 軸の2軸方向に配向しているものである。2軸配向している限り、 $\varepsilon - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜は、モザイク結晶であってもよい。モザイク結晶とは、明瞭な粒界は有しないが、結晶の配向方位が c 軸及び a 軸の一方又は両方がわずかに異なる結晶の集まりになっているものをいう。2軸配向の評価方法は、特に限定されるものではないが、例えばEBSD (Electron Back Scatter Diffraction Patterns) 法やX線極点図等の公知の分析手法を用いることができる。例えば、EBSD法を用いる場合、2軸配向 $\varepsilon - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 膜の表面(膜面)、又は膜面と直交する断面の逆極点図マッピングを測定する。得られた逆極点図マッピングにおいて、(A)膜面の略法線方向に特定方位に配向していること、かつ、(B)法線方向と直交する略膜面内方向に略法線方向の配向方位と直交する軸に配向していること、という2つの条件を満たすときに略法線方向と略膜面方向の2軸に配向していると定義できる。言い換えると、上記2つの条件を満たしている場合に、 c 軸及び a 軸の2軸に配向していると判断する。例えば膜面の略法線方向が c 軸に配向している場合、略膜面内方向が c 軸と直交する特定方位(例えば a 軸)に配向していればよい。

【0024】

本発明の半導体膜は、その外周縁に内接する最大円の直径(すなわち最大内接円)が5.08cm(2インチ)以上となるサイズを有していてもよく、最大内接円の直径は10.0cm以上であってもよい。最大内接円の直径の上限値は特に限定されないが、典型的には30.0cm以下、より典型的には20.0cm以下である。典型的な半導体膜は円形状であり、その場合は図1に示されるように半導体膜10の最大内接円の直径は半導体膜10の直径と一致しうる。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や円形の一部にスリットが設けられた形状であってもよく、その場合は切り欠かれた外周縁やスリットを除いた外周縁に内接する最大円の直径に基づきサイズを決定すればよい。ところで、本発明の半導体膜はラマンスペクトルにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下と小さいことを特徴としたものであり、中心点X並びに外周点A、B、C及びDは、半導体膜全体の代表的なピーク半値幅を評価できるよう、一つの例として便宜的に規定したものにはすぎない。したがって、中心点X並びに外周点A、B、C及びDの位置を一義的に決定するため、半導体膜の形状を好ましくは円形と述べたが、半導体膜の形状が円形でなくても本質的な意味は何ら変わらない。例えば、半導体膜の形状が正方形や矩形(長方形)であっても、半導体膜の 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が小さいものであれば本発明の半導体膜に包含される。このような形状の半導体膜においては、正方形や矩形の半導体膜を上面視したときに膜の外周縁に内接する最大円(最大内接円)を仮想円として規定し、その仮想円の中心点Xと仮想円の直径から(上述した円形状の半導体膜の場合と同様にして)外周点A、B、C及びDの位置を決定すればよい。こうして決定した中心点X並びに外周点A、B、C及びDにおける 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅を評価することで、円形状の半導体膜と同様の評価を実施することができる。なお、正方形や矩形の半導体膜の一部にスリットが設けられていたとしても、正方形や矩形の半導体膜を上面視したときに膜の外周縁に内接する最大円(最大内接円)を仮想円として規定することに変わりはない。

【0025】

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

10

20

30

40

50

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）として、C、Ge、Sn、及びPbの合計含有量は、好ましくは $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 、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。

【0026】

本発明の半導体膜の厚さは、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。すなわち、厚すぎると成膜に時間がかかるため、コスト面からは極端に厚くない方が好ましい。一方、結晶品質を高くするためには、ある程度厚い膜とすることが好ましい。このように所望の特性に合わせて膜厚を適宜調整すればよい。

10

【0027】

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。また、成膜用下地基板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、 $25 \sim 400$ の熱膨張率が $6 \sim 13 \text{ ppm/K}$ 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。

20

【0028】

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GaN単結晶基板を用いて、その上に $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系材料を成膜することにより、好ましく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）、MBE法（分子線エピタキシー法）、MOCVD法（有機金属気相成長法）、及び水熱合成法が挙げられ、ミストCVD法又はHVPE法が特に好ましい。ミストCVD法やHVPE法等の気相成長法の場合、下地基板の厚さは、反りを抑制する観点では厚い方が望ましく、好ましくは 0.5 mm 以上、より好ましくは 0.8 mm 以上、さらに好ましくは 1.4 mm 以上である。一方で、この厚さは、コストの観点では薄い方が望ましく、好ましくは 1.0 mm 以下、より好ましくは 0.5 mm 以下である。このように所望の特性に合わせて下地基板の膜さを適宜調整すればよい。下地基板の厚さの上限は特に限定されないが、典型的には 5.0 mm 以下、より典型的には 4.0 mm 以下である。また、膜の中心部から外周部に至るまでの広範囲にわたって 250 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 10 cm^{-1} 以下と小さい $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜は、下地基板を回転させながら成膜を行うことにより好ましく実現することができる。

30

【0029】

以下、特に好ましい成膜方法であるHVPE法及びミストCVD法について説明する。

40

【0030】

HVPE法（ハライド気相成長法）はCVDの一種であり、 Ga_2O_3 やGaN等の化合物半導体の成膜に適用可能な方法である。この方法では、Ga原料とハロゲン化物を反応させてハロゲン化ガリウムガスを発生させ、成膜用下地基板上に供給する。同時に O_2 ガスを成膜用下地基板上に供給し、ハロゲン化ガリウムガスと O_2 ガスが反応することで成膜用下地基板上に Ga_2O_3 が成長する。高速及び厚膜成長が可能であり、工業的にも広く実績を有する方法であり、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ だけでなく $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の成膜例が報告されている。

【0031】

50

図 2 に H V P E 法を用いた気相成長装置 (H V P E 装置) の一例を示す。 H V P E 装置 2 0 は、リアクタ 2 2 と、成膜用下地基板 2 4 を載置するサセプタ 2 6 と、酸素原料供給源 3 0 と、キャリアガス供給源 2 8 と、 G e C l ₄ 供給源 3 2 と、 G a 原料供給源 3 4 と、ヒータ 3 6 と、ガス排出部 3 8 を備えている。リアクタ 2 2 は、原料と反応しない任意のリアクタが適用され、例えば石英管である。ヒータ 3 6 は少なくとも 7 0 0 (好ましくは 9 0 0 以上) まで加熱可能な任意のヒータが適用され、例えば抵抗加熱式のヒータである。

【 0 0 3 2 】

G a 原料供給源 3 4 には内部に金属 G a が載置されており、ハロゲンガス又はハロゲン化水素ガス、例えば H C l が供給される。ハロゲンガス又はハロゲン化ガスは好ましくは C l ₂ 又は H C l である。供給されたハロゲンガス又はハロゲン化ガスは金属 G a と反応し、ハロゲン化ガリウムガスが生じ、成膜用下地基板 2 4 に供給される。ハロゲン化ガリウムガスは、好ましくは G a C l 及び又は G a C l ₃ を含む。酸素原料供給源 3 0 は、 O ₂、 H ₂ O 及び N ₂ O からなる群から選択される酸素源が供給可能だが、 O ₂ が好ましい。これらの酸素原料ガスは、ハロゲン化ガリウムガスと同時に下地基板に供給される。 G e C l ₄ 供給源 3 2 は、 G e C l ₄ 液体をバブリングして発生する G e C l ₄ 蒸気をリアクタ 2 2 内に供給する。なお、 G a 原料や酸素原料ガスは N ₂ や希ガス等のキャリアガスとともに供給してもよい。

【 0 0 3 3 】

ガス排出部 3 8 は、例えば、拡散ポンプ、ロータリーポンプ等の真空ポンプに接続されていてよく、リアクタ 2 2 内の未反応のガスの排出だけでなく、リアクタ 2 2 内を減圧下に制御してもよい。これにより、気相反応の抑制、及び成長速度分布が改善され得る。

【 0 0 3 4 】

ヒータ 3 6 を用いて所定の温度まで成膜用下地基板 2 4 を加熱し、ハロゲン化ガリウムガスと酸素原料ガスを同時に供給することで、成膜用下地基板 2 4 上に ε - G a ₂ O ₃ が形成される。成膜温度は ε - G a ₂ O ₃ が成膜され、膜中の不純物が少なくなる限り特に限定されないが、例えば 2 5 0 ~ 9 0 0 が典型的である。 G a 原料ガスや酸素原料ガスの分圧も特に限定はされない。例えば、 G a 原料ガス (ハロゲン化ガリウムガス) の分圧は 0 . 0 5 k P a 以上 1 0 k P a 以下の範囲としてもよく、酸素原料ガスの分圧は 0 . 2 5 k P a 以上 5 0 k P a 以下の範囲としてもよい。

【 0 0 3 5 】

ドーパントとして 1 4 族元素を含有する ε - G a ₂ O ₃ 系半導体膜を成膜する場合や、 I n や A l の酸化物等を含む ε - G a ₂ O ₃ との混晶膜を成膜する場合は、別途供給源 (例えば図 2 では G e C l ₄ 供給源 3 2) を設けてそれらのハロゲン化物等を供給してもよいし、 G a 原料供給源 3 4 からハロゲン化物を混合して供給してもよい。また、金属 G a と同じ箇所に 1 4 族元素や I n、 A l 等を含有する材料を載置し、ハロゲンガス又はハロゲン化水素ガスと反応させ、ハロゲン化物として供給してもよい。成膜用下地基板 2 4 に供給されたそれらのハロゲン化物ガスは、ハロゲン化ガリウムと同様、酸素原料ガスと反応して酸化物となり、 ε - G a ₂ O ₃ 系半導体膜中に取り込まれる。

【 0 0 3 6 】

ミスト C V D 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 3 にミスト C V D 装置の一例を示す。図 3 に示されるミスト C V D 装置 4 0 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 4 2 と、ミスト M を基板 5 6 に吹き付けて熱分解及び化学反応を経て半導体膜 5 8 を形成する成膜室 5 0 とを有する。ミスト発生室 4 2 は、キャリアガス G が導入されるキャリアガス導入口 4 4 と、ミスト発生室 4 2 内に設けられる超音波振動子 4 6 と、ミスト発生室 4 2 内で発生したミスト M を成膜室 5 0 に搬送するダクト 4 8 とを備えている。ミスト発生室 4 2 内には原料溶液 L が収容される。超

10

20

30

40

50

音波振動子 46 は、原料溶液 L に超音波振動を与えてキャリアガス G とともにミスト M を発生できるように構成される。成膜室 50 は、ダクト 48 を介して導入されるミスト M を基板 56 に吹き付けるためのノズル 52 と、基板 56 が固定されるステージ 54 と、ステージ 54 の裏面近傍に設けられてステージ 54 及び基板 56 を加熱するためのヒータ 62 と、キャリアガス G を排出するための排気口 64 とを備える。

【0037】

ミスト CVD 法に用いる原料溶液 L としては、 ϵ -Ga₂O₃ 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。

10

【0038】

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 46 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 50 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。

20

【0039】

成膜室 50 には基板 56 が備えられている。成膜室 50 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 56 上に半導体膜 58 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 50 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。

【0040】

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、下地基板からの剥離を容易にするために、下地基板の表面（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、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、下地基板上に成膜された半導体膜の表面（すなわち下地基板とは反対側の面）に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 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、ロウ付け、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。

30

40

【0041】

パワーデバイス等の半導体素子の製造においては、半導体膜上にドリフト層等の機能層が形成されることになる。ドリフト層等の機能層の形成についても、公知の手法が可能であり、好ましい例としては、ミスト CVD 法、HVPE 法、MBE 法、MOCVD 法、及び水熱合成法が挙げられ、ミスト CVD 法又は HVPE 法が特に好ましい。

【0042】

複合基板

本発明の半導体膜は、下地基板として好ましくは GaN 単結晶基板を用いて、その上に ϵ -Ga₂O₃ 系材料を成膜することにより製造することができる。すなわち、本発明に

50

よれば、GaN単結晶基板と、GaN単結晶基板上に形成された上述した半導体膜とを備えた、複合基板が提供される。

【実施例】

【0043】

本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

【0044】

例1

(1) ミストCVD法による ϵ -Ga₂O₃系半導体膜の作製

(1a) 下地基板の準備

下地基板として、厚さ約0.4mmで直径5.08cm(2インチ)のc面GaN単結晶基板を準備した。

10

【0045】

(1b) 原料溶液の作製

塩酸に金属Gaを添加して室温で3週間攪拌することで、ガリウムイオン濃度が3mol/Lの塩化ガリウム溶液を得た。得られた塩化ガリウム溶液に水を加えてガリウムイオン濃度が55mmol/Lとなるように水溶液を調整した。この水溶液に水酸化アンモニウムを添加してpHを4.0となるように調整し、原料溶液とした。

【0046】

(1c) 成膜準備

図3に示される構成のミストCVD装置40を準備した。ミストCVD装置40の構成については前述したとおりである。ミストCVD装置40において、上記(1b)で得られた原料溶液Lをミスト発生室42内に収容した。基板56として直径5.08cm(2インチ)のc面GaN基板をステージ54にセットし、ノズル52の先端と基板56の間の距離を120mmとした。ヒータ62により、ステージ54の温度を520℃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42を経て成膜室50内に供給し、成膜室50の雰囲気キャリアガスGで十分置換した。その後、キャリアガスGの流量を1.7L/minに調節した。

20

【0047】

(1d) 成膜

超音波振動子46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50内に導入した。ミストMを成膜室50内、特に基板56(具体的にはGaN基板)の表面で反応させることによって、基板56上に半導体膜58を60分にわたって形成した。下地基板及び成膜の条件を表1に示す。

30

【0048】

(2) 半導体膜の評価

(2a) 表面EDX

得られた膜表面のEDX測定を行った結果、Ga及びOのみが検出され、得られた膜はGa酸化物であることが分かった。

【0049】

(2b) 表面EBSD

電子線後方散乱回折装置(EBSD)(オックスフォード・インストゥルメンツ社製Noran Nano)を取り付けたSEM(日立ハイテクノロジーズ社製、SU-5000)にてGa酸化物膜表面の逆極点図方位マッピングを約25μm×20μmの視野で実施した。装置に付属したソフトウェア(Twist)を用いて、非特許文献4(F. Mezzadri, et al., "Crystal Structure and Ferroelectric Properties of ϵ -Ga₂O₃ Films Grown on (0001)-Sapphire," Inorg. Chem. 2016, 55, 12079-12084)に記載の ϵ -Ga₂O₃(六方晶)の空間群、単位格子パラメータ(辺及び角度)、原子位置の結晶情報をデータベース登録し、これを用いてEBSD測定を行った。

40

【0050】

50

この E B S D 測定 の 諸 条件 は 以下 の と お り と し た。

< E B S D 測定 条件 >

- ・ 加速 電 圧 : 1 5 k V
- ・ スポット 強 度 : 7 0
- ・ ワーキング ディスタンス : 2 2 . 5 mm
- ・ ステップ サイズ : 0 . 5 μ m
- ・ 試料 傾斜 角 : 7 0 °
- ・ 測定 プログラム : A z t e c (v e r s i o n 3 . 3)

【 0 0 5 1 】

得られた逆極点図方位マッピングから、Ga 酸化物膜は、基板法線方向に c 軸配向し、面内も配向した 2 軸配向の結晶構造を有することが分かった。これらの結果から、得られた半導体膜は ϵ - Ga₂O₃ で構成される結晶構造の配向膜であることが確認された。

【 0 0 5 2 】

(2 c) ラマンスペクトル

半導体膜 5 8 の膜面の中心点 X、並びに外周点 A、B、C 及び D におけるラマンスペクトルを、堀場製作所製レーザーラマン分光測定装置 LabRAM ARAMIS を用い、操作ソフトウェア LabSpec (Ver . 5 . 7 8) を用いて測定した。光学系はツェルニターナ型分光系、後方散乱方式であり、光源として半導体励起固体レーザー (D P S S、5 3 2 nm) を用いた。サンプルの測定前には Si ウェハを用い、校正を行った。半導体膜 5 8 に対するラマンスペクトルの測定は、レーザー出力を 2 4 mW に調整し Hole (コンフォーカルホール径) を 4 0 0 μ m、分光器の中心波数を 5 2 0 cm^{-1} 、Slit を 1 0 0 μ m、グレーティングを 1 8 0 0 gr / mm、対物レンズを 1 0 0 倍とし、点分析モードで行った。露光時間は 6 0 秒、積算回数を 2 回とし、波数範囲は 1 0 0 ~ 9 0 0 cm^{-1} とした。減光フィルターは最強ピークのカウントが 3 0 0 0 以上 5 0 0 0 0 以下となるように適宜設定した。また、測定時に Ne ランプを使用し、得られたスペクトルに対し、Ne ランプ輝線に起因するピークのピークトップの波数が 2 7 8 . 2 8 cm^{-1} となるように、スペクトルを補正した。ベースラインの補正は、ソフトウェア LabSpec 上の機能にて「Type」を「Lines」、「Degree」を「5」、「Attach」を「No」、「Style」を「-」に設定し、「Auto」にして行った。このように得られたスペクトルを図 4 に示す。得られたスペクトルに対し、中心点 X、並びに外周点 A、B、C 及び D における、2 5 0 cm^{-1} 付近のピークのピークトップの波数を N_X 、 N_A 、 N_B 、 N_C 及び N_D 、並びに 1 1 3 cm^{-1} 付近のピークのピークトップの波数を N_X 、 N_A 、 N_B 、 N_C 及び N_D とした。また、波数 N_X 、 N_A 、 N_B 、 N_C 及び N_D における半値幅を、 W_X 、 W_A 、 W_B 、 W_C 及び W_D とした。さらに、中心点 X、並びに外周点 A、B、C 及び D における、2 5 0 cm^{-1} 付近にピークトップを持つピークでのピーク強度 I_{250} の、2 6 0 cm^{-1} でのピーク強度 I_{260} に対するピーク強度比 I_{250} / I_{260} を求めた。本例では、例えば、2 5 0 cm^{-1} 付近のピークのピークトップの波数 N_X が 2 5 1 . 1 cm^{-1} であり、このピークに対する半値幅 W_X を算出したところ、8 . 8 cm^{-1} となり、結晶性の高い ϵ - Ga₂O₃ であることがわかった。結果は、表 2 に示されるとおりであった。

【 0 0 5 3 】

(2 d) 各元素の濃度

二次イオン質量分析装置 (SIMS) を用いて、 ϵ - Ga₂O₃ の膜表面の組成分析を行い、Fe、Ti、Na、F 及び Si の濃度を測定した。この D - SIMS 分析の諸条件は以下のとおりとした。結果は、表 2 に示されるとおりであった。

【 0 0 5 4 】

< D - SIMS 分析条件 (Fe、Ti 及び Na を検出する場合) >

- ・ 注目元素 : Fe、Ti、Na
- ・ 装置 : C A M E C A 社製 I M S - 7 f
- ・ 一次イオン種 : O₂²⁺

10

20

30

40

50

- ・一次イオン加速エネルギー：8 keV
- ・二次イオン極性：Positive
- ・検出領域：直径30 μm

【0055】

< D - SIMS 分析条件 (F 及び Si を検出する場合) >

- ・注目元素：F、Si
- ・装置：CAMECA社製 IMS - 7 f
- ・一次イオン種：Cs⁺
- ・一次イオン加速エネルギー：15.0 keV
- ・二次イオン極性：Negative
- ・検出領域：直径30 μm

10

【0056】

例 2

上記 (1 c) 及び (1 d) において、ミストCVD法で成膜する際に、ステージ54の温度を500 で安定化させた上で成膜を開始すると共に、520 まで20分間かけて昇温させたこと以外は、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。250 cm^{-1} 付近のピークのピークトップの波数 N_X が246.8 cm^{-1} であり、このピークに対する半値幅 W_X を算出したところ、6.7 cm^{-1} となった。このことから、250 cm^{-1} 付近のピークはシャープなピークであることが分かった。また、この半導体膜は不純物濃度が低かった。結果は、表1及び2に示されるとおりであった。

20

【0057】

例 3

ミストCVD法 (上記 (1)) の代わりに、以下に説明するHVPE法により ϵ -Ga₂O₃系半導体膜を作製したこと以外は、例1と同様にして各種評価を行った。250 cm^{-1} 付近のピークのピークトップの波数 N_X が248.3 cm^{-1} であり、このピークに対する半値幅 W_X を算出したところ、7.0 cm^{-1} となった。このことから、250 cm^{-1} 付近のピークはシャープなピークであることが分かった。また、この半導体膜は不純物濃度が低かった。結果は、表1及び2に示されるとおりであった。

【0058】

(1 ') HVPE法による ϵ -Ga₂O₃系半導体膜の作製

30

(1 a ') 下地基板の準備

下地基板として、厚さ約0.4 mmで直径5.08 cm (2 インチ) のc面GaN単結晶基板を準備した。

【0059】

(1 b ') 成膜

図2に示される構成のHVPE装置20を準備した。HVPE装置20の構成については前述したとおりである。金属Gaをリアクタ22内に配置し、塩化水素ガス (HCl) を供給した。これにより金属Gaと塩化水素を反応させてGaのハロゲン化物を生成させて、成膜用下地基板24へ供給した。同時に、酸素原料としてのO₂ガス及びキャリアガスとしてN₂ガスをリアクタ22内に導入した。こうしてHVPE法による成膜を550 の成長温度で15分間行い、成膜用下地基板24及びその上に形成された半導体膜を複合材料として得た。

40

【0060】

例 4

HVPE法における上記 (1 b ') において、成長温度を550 で安定化させた上で成膜を開始すると共に、580 まで30分間かけて昇温させたこと以外は、例3と同様にして半導体膜の作製及び各種評価を行った。250 cm^{-1} 付近のピークのピークトップの波数 N_X が254.9 cm^{-1} であり、このピークに対する半値幅 W_X を算出したところ、5.9 cm^{-1} となった。このことから、250 cm^{-1} 付近のピークはシャープなピークであることが分かった。また、この半導体膜は不純物濃度が低かった。結果は、表1及

50

び 2 に示されるとおりであった。

【 0 0 6 1 】

例 5 (比較)

ミスト CVD 法における上記 (1 c) 及び (1 d) において、成膜する際に、ステージ 54 の温度を 500 で安定化させたこと以外は、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。250 cm⁻¹ 付近のピークのピークトップの波数 N_x が 251.9 cm⁻¹ であり、このピークに対する半値幅 W_x を算出したところ、16.5 cm⁻¹ となった。このことから、250 cm⁻¹ 付近のピークはブロードなピークであることが分かった。また、この半導体膜は不純物濃度が高かった。結果は、表 1 及び 2 に示されるとおりであった。

10

【 0 0 6 2 】

例 6 (比較)

HVPE 法における上記 (1 b') において、成長温度を 500 で安定化させたこと以外は、例 3 と同様にして半導体膜の作製及び各種評価を行った。250 cm⁻¹ 付近のピークのピークトップの波数 N_x が 251.7 cm⁻¹ であり、このピークに対する半値幅 W_x を算出したところ、14.3 cm⁻¹ となった。このことから、250 cm⁻¹ 付近のピークはブロードなピークであることが分かった。また、この半導体膜は不純物濃度が高かった。結果は、表 1 及び 2 に示されるとおりであった。

【 0 0 6 3 】

【 表 1 】

20

表 1

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5*	例 6*
基板の種類	GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	GaN
基板直径(cm)	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08
成膜方法	ミスト CVD	ミスト CVD	HVPE	HVPE	ミスト CVD	HVPE
成膜温度(℃)	520	500→520	550	550→580	500	500
成膜時間(分)	60	60	15	15	60	15
成膜中の 昇温時間(分)	なし	20	なし	30	なし	なし

*は比較例を示す。

30

【 0 0 6 4 】

40

50

【表 2】

表 2

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5*	例 6*
250cm ⁻¹ 付近のピクの半値幅 (cm ⁻¹)	Wx	6.7	7.0	5.9	16.5	14.3
	WA	9.0	7.6	5.8	21.0	18.0
	WB	8.5	6.5	6.4	14.7	24.2
	WC	9.6	6.3	7.3	28.6	25.5
	WD	9.8	6.8	7.6	26.1	20.6
250cm ⁻¹ 付近のピクの波数 (cm ⁻¹)	Nx	251.1	246.8	248.3	251.9	251.7
	NA	250.5	248.2	249.5	251.6	252.5
	Nb	251.6	247.7	250.4	249.0	251.4
	Nc	252.0	248.7	249.3	250.3	253.2
	Nd	251.9	246.3	247.6	253.5	253.7
250cm ⁻¹ 付近のピク強度の、 260cm ⁻¹ 付近のピク強度に対 する強度比 (I250/I260)	Nx	8.8	4.1	6.2	8.4	1.9
	NA	15.5	4.3	9.9	15.7	1.9
	Nb	12.7	10.6	14.5	9.3	1.4
	Nc	7.3	6.2	5.6	20.9	1.7
	Nd	14.6	5.1	5.6	10.1	1.6
113cm ⁻¹ 付近のピクの半値幅 (cm ⁻¹)	Wx	5.8	5.5	6.3	4.9	11.1
	WA	6.0	6.4	5.7	5.4	19.0
	WB	5.4	5.5	6.3	5.2	15.9
	WC	6.4	5.2	6.0	5.3	22.3
	WD	6.4	5.8	6.3	5.6	28.4
113cm ⁻¹ 付近のピクの波数 (cm ⁻¹)	Nx	113.5	112.7	114.3	115.0	114.1
	NA	113.9	112.6	113.9	114.1	115.4
	Nb	113.4	113.1	113.2	115.4	114.1
	Nc	112.5	113.7	114.0	115.5	114.5
	Nd	113.3	112.8	113.0	114.6	113.0
各元素の濃度 (atom/cm ³)	Fe	6.1×10 ¹⁴	4.3×10 ¹⁴	3.9×10 ¹⁴	3.3×10 ¹⁴	4.1×10 ¹⁵
	Ti	7.8×10 ¹⁴	5.3×10 ¹⁴	3.9×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴ 未満	3.3×10 ¹⁶
	Na	1.0×10 ¹³ 未満	1.0×10 ¹³ 未満	1.0×10 ¹³ 未満	1.0×10 ¹³ 未満	3.0×10 ¹⁴
	F	2.0×10 ¹⁵ 未満	2.0×10 ¹⁵ 未満	2.0×10 ¹⁵ 未満	2.0×10 ¹⁵ 未満	3.3×10 ¹⁵
	Si	1.0×10 ¹⁶ 未満	1.0×10 ¹⁶ 未満	1.0×10 ¹⁶ 未満	1.0×10 ¹⁶ 未満	3.0×10 ¹⁸

*は比較例を示す。

10

20

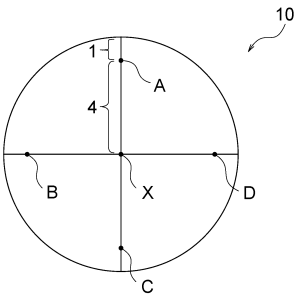
30

40

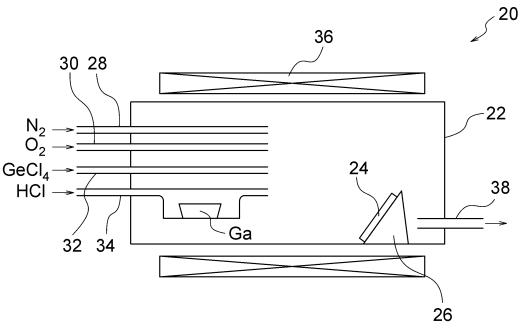
50

【図面】

【図 1】

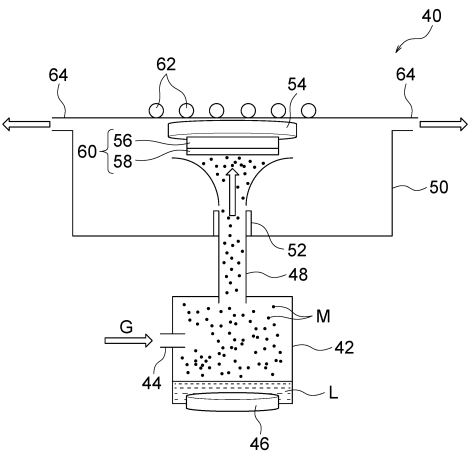


【図 2】

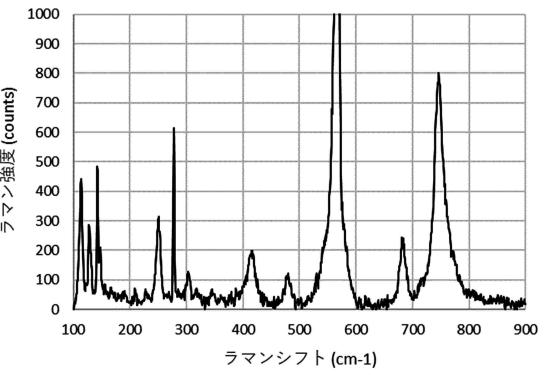


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 守道

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

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開2017-007871(JP,A)

特開2019-012826(JP,A)

特開2019-009405(JP,A)

特開2019-142756(JP,A)

特開2020-011859(JP,A)

国際公開第2021/048950(WO,A1)

中国特許出願公開第113066902(CN,A)

森本 尚太 他, ミストCVD法による塩化物原料を用いたGaNテンプレート上への ϵ -Ga₂O₃薄膜成長, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 日本, 応用物理学会, 2017年, P. 16-045

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C30B 1/00 - 35/00

C23C 16/00 - 16/56

H01L 21/365

H01L 21/368