

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/046006 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/16 (2006.01) *C30B 25/14* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) *H01L 21/365* (2006.01)
C23C 16/448 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/074659
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 18 日(18.09.2014)
- (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 2013-203198 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
特願 2014-088589 2014 年 4 月 22 日(22.04.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社タムラ製作所(TAMURA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1788511 東京都練馬区東大泉 1 丁目 1 9 番 4 3 号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京農工大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1838538 東京都府中市晴見町 3-8-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 健(GOTO, Ken); 〒1788511 東京都練馬区東大泉 1 丁目 1 9 番 4 3 号 株式会社タムラ製作所内 Tokyo (JP). 佐々木 公平(SASAKI,

Kohei); 〒1788511 東京都練馬区東大泉 1 丁目 1 9 番 4 3 号 株式会社タムラ製作所内 Tokyo (JP). 瀨瀬 明伯(KOUKITSU, Akinori); 〒1838538 東京都府中市晴見町 3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP). 熊谷 義直(KUMAGAI, Yoshinao); 〒1838538 東京都府中市晴見町 3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP). 村上 尚(MURAKAMI, Hisashi); 〒1838538 東京都府中市晴見町 3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 平田 忠雄(HIRATA, Tadao); 〒1690074 東京都新宿区北新宿二丁目 2 1 番地 1 号 新宿フロントタワー 2 9 階 平田国際特許事務所 Tokyo (JP).

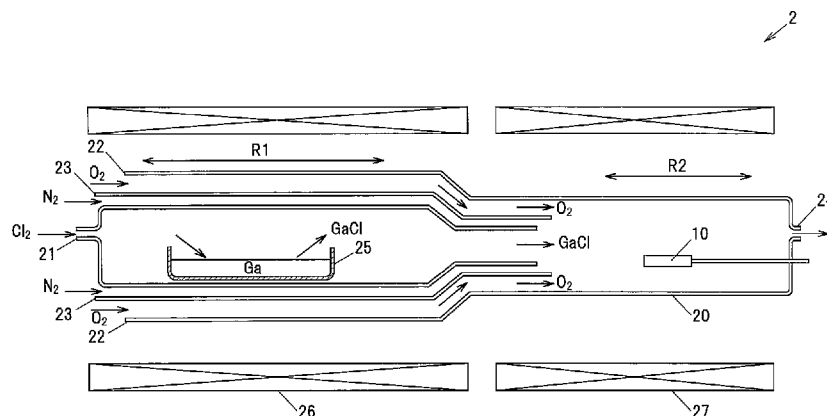
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR GROWING β -Ga₂O₃-BASED SINGLE CRYSTAL FILM, AND CRYSTALLINE LAYERED STRUCTURE

(54) 発明の名称: β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法、及び結晶積層構造体

図2



(57) Abstract: Provided are: a method for efficiently growing a high-quality, large diameter β -Ga₂O₃-based single crystal film; and a crystalline layered structure having a β -Ga₂O₃-based single crystal film grown using this growing method. As one embodiment, the present invention provides a method for growing a β -Ga₂O₃-based single crystal film by using the HVPE method, and including a step for exposing a Ga₂O₃-based substrate (10) to a gallium chloride gas and an oxygen-containing gas, and growing a β -Ga₂O₃-based single crystal film (12) on the principal surface (11) of the Ga₂O₃-based substrate (10) at a growing temperature of 900°C or higher.

(57) 要約: 高品質かつ大口径の β -Ga₂O₃系単結晶膜 (β -Ga₂O₃-based single crystal film) を効率的に成長させることのできる β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法、及びその成長方法により成長した β -Ga₂O₃系単結晶膜を有する結晶積層構造体を提供する。一実施の形態として、HVPE法による β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法であって、Ga₂O₃系基板 10 を塩化ガリウム系ガス及び酸素含有ガスに曝し、Ga₂O₃系基板 10 の主面 11 上に β -Ga₂O₃系単結晶膜 12 を 900°C 以上の成長温度で成長させる工程を含む、 β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法を提供する。



WO 2015/046006 A1



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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法、及び結晶積層構造体

技術分野

[0001] 本発明は、 β -Ga₂O₃系単結晶膜 (β -Ga₂O₃-based single crystal film) の成長方法、及び結晶積層構造体に関する。

背景技術

[0002] 従来、 β -Ga₂O₃単結晶膜の成長方法として、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法やPLD (Pulsed Laser Deposition) 法が知られている (例えば、特許文献1、2参照)。また、ゾルーゲル法、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、ミストCVD法による成長方法も知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-56803号公報

特許文献2：特許第4565062号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、MBE法では高真空チャンバー内で結晶成長を行うため、 β -Ga₂O₃単結晶膜の大口径化が困難である。また、一般的に成長温度を上げると高品質な膜が得られるが、原料ガスの再蒸発が増加するため十分な成膜速度が得られず、大量生産には向かない。

[0005] また、PLD法に関しては、ソース (基板への原料供給源) が点源であり、ソース直上とそれ以外の場所で成長レートが異なるために、膜厚の面内分布が不均一になりやすく、面積の大きい膜の成長に向かない。また、成膜レートが低く、厚膜の成長には長い時間を要するため、大量生産には向かない

。

[0006] ゴルーゲル法、MOCVD法、ミストCVD法に関しては、大口径化は比較的容易だが、使用原料に含まれている不純物がエピタキシャル成長中に β -Ga₂O₃単結晶膜に取り込まれてしまうため、高純度な単結晶膜を得ることが困難である。

[0007] そのため、本発明の目的の1つは、高品質かつ大口径の β -Ga₂O₃系単結晶膜を効率的に成長させることのできる β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法、及びその成長方法により成長した β -Ga₂O₃系単結晶膜を有する結晶積層構造体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様は、上記目的を達成するために、下記[1]～[8]の β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法を提供する。

[0009] [1] HVPE法による β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法であって、Ga₂O₃系基板を塩化ガリウム系ガス及び酸素含有ガスに曝し、前記Ga₂O₃系基板の主面上に β -Ga₂O₃系単結晶膜を900℃以上の成長温度で成長させる工程を含む、 β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法。

[0010] [2] ガリウム原料とCl₂ガス又はHClガスであるCl含有ガスとを反応させることにより前記塩化ガリウム系ガスを生成する、前記[1]に記載の β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法。

[0011] [3] 前記塩化ガリウム系ガスのうち、GaClガスの分圧比が最も高い、前記[1]又は[2]に記載の β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法。

[0012] [4] 前記酸素含有ガスはO₂ガスである、前記[1]又は[2]に記載の β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法。

[0013] [5] 前記Cl含有ガスはCl₂ガスである、前記[2]に記載の β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法。

[0014] [6] 前記 β -Ga₂O₃系単結晶膜を成長させる際の前記酸素含有ガスの供給分圧の前記塩化ガリウム系ガスの供給分圧に対する比の値は0.5以上である、前記[1]又は[2]に記載の β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法。

[0015] [7] 前記 Ga_2O_3 系基板の前記主面の面方位は、 (010) 、 (-201) 、 (001) 、又は (101) である、前記[1]又は[2]に記載の $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜の成長方法。

[0016] [8] 300°C 以上の雰囲気温度下で前記塩化ガリウム系ガスを生成する、前記[1]又は[2]に記載の $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜の成長方法。

[0017] また、本発明の他の態様は、上記目的を達成するために、下記[9]～[12]の結晶積層構造体を提供する。

[0018] [9] Ga_2O_3 系基板と、前記 Ga_2O_3 系基板の主面上にエピタキシャル結晶成長により形成され、 Cl を含む $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜と、を含む結晶積層構造体。

[0019] [10] 前記 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜の Cl 濃度は、 $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、前記[9]に記載の結晶積層構造体。

[0020] [11] 前記 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜は $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜である、前記[9]又は[10]に記載の結晶積層構造体。

[0021] [12] 前記 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜の残留キャリア濃度は、 $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、前記[11]に記載の結晶積層構造体。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、高品質かつ大口径の $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜を効率的に成長させることのできる $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜の成長方法、及びその成長方法により成長した $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜を有する結晶積層構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、実施の形態に係る結晶積層構造体の垂直断面図である。

[図2]図2は、実施の形態に係る気相成長装置の垂直断面図である。

[図3]図3は、熱平衡計算により得られた、塩化ガリウム系ガスが $GaCl$ ガスのみからなる場合と、 $GaCl_3$ ガスのみからなる場合のそれぞれの場合における Ga_2O_3 結晶の成長駆動力と成長温度との関係を表すグラフである。

[図4]図4は、熱平衡計算により得られた、 Ga と Cl_2 の反応から得られる G

GaCl ガス、 GaCl_2 ガス、 GaCl_3 ガス、及び $(\text{GaCl}_3)_2$ ガスの平衡分圧と雰囲気温度との関係を表すグラフである。

[図5] 図5は、熱平衡計算により得られた、 Ga_2O_3 結晶成長の雰囲気温度が 1000°C であるときの、 GaCl の平衡分圧と O_2/GaCl 供給分圧比との関係を示すグラフである。

[図6] 図6は、主面の面方位が (010) である Ga_2O_3 基板の主面上に Ga_2O_3 単結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体の、 $2\theta-\omega$ スキャンにより得られたX線回折スペクトルを表すグラフである。

[図7] 図7は、主面の面方位が (-201) である Ga_2O_3 基板の主面上に Ga_2O_3 単結晶膜を 1000°C でエピタキシャル成長させた結晶積層構造体の、 $2\theta-\omega$ スキャンにより得られたX線回折スペクトルを表すグラフである。

[図8] 図8は、主面の面方位が (001) である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板の主面上に Ga_2O_3 単結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体の、 $2\theta-\omega$ スキャンにより得られたX線回折スペクトルを表すグラフである。

[図9] 図9は、主面の面方位が (101) である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板の主面上に Ga_2O_3 単結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体の、 $2\theta-\omega$ スキャンにより得られたX線回折スペクトルを表すグラフである。

[図10A] 図10Aは、二次イオン質量分析法 (SIMS) により測定した、結晶積層構造体中の不純物濃度を表すグラフである。

[図10B] 図10Bは、二次イオン質量分析法 (SIMS) により測定した、結晶積層構造体中の不純物濃度を表すグラフである。

[図11A] 図11Aは、主面の面方位が (001) である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体における、深さ方向のキャリア濃度のプロファイルを表すグラフである。

[図11B] 図11Bは、主面の面方位が (001) である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体の耐電圧特性を表すグラフである。

[図12] 図12は、主面の面方位が (010) である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上に $\beta\text{-}$

Ga₂O₃結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体における、深さ方向のキャリア濃度のプロファイルを表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 〔実施の形態〕

（結晶積層構造体の構成）

図1は、実施の形態に係る結晶積層構造体1の垂直断面図である。結晶積層構造体1は、Ga₂O₃系基板10と、Ga₂O₃系基板10の主面11上にエピタキシャル結晶成長により形成されたβ-Ga₂O₃系単結晶膜12を有する。

[0025] Ga₂O₃系基板10は、β型の結晶構造を有するGa₂O₃系単結晶からなる基板である。ここで、Ga₂O₃系単結晶とは、Ga₂O₃単結晶、又は、Al、In等の元素が添加されたGa₂O₃単結晶をいう。例えば、Al及びInが添加されたGa₂O₃単結晶である(Ga_xAl_yIn_(1-x-y))₂O₃ (0<x≤1、0≤y≤1、0<x+y≤1)単結晶であってもよい。Alを添加した場合にはバンドギャップが広がり、Inを添加した場合にはバンドギャップが狭くなる。また、Ga₂O₃系基板10は、Si等の導電型不純物を含んでもよい。

[0026] Ga₂O₃系基板10の主面11の面方位は、例えば、(010)、(-201)、(001)、又は(101)である。

[0027] Ga₂O₃系基板10は、例えば、FZ (Floating Zone) 法やEFG (Edge Defined Film Fed Growth) 法等の融液成長法により育成したGa₂O₃系単結晶のバルク結晶をスライスし、表面を研磨することにより形成される。

[0028] β-Ga₂O₃系単結晶膜12は、Ga₂O₃系基板10と同様に、β型の結晶構造を有するGa₂O₃系単結晶からなる。また、β-Ga₂O₃系単結晶膜12は、Si等の導電型不純物を含んでもよい。

[0029] 〔気相成長装置の構造〕

以下に、本実施の形態に係るβ-Ga₂O₃系単結晶膜12の成長に用いる気相成長装置の構造の一例について説明する。

[0030] 図2は、実施の形態に係る気相成長装置2の垂直断面図である。気相成長

装置 2 は、H V P E (Halide Vapor Phase Epitaxy) 法用の気相成長装置であり、第 1 のガス導入ポート 2 1、第 2 のガス導入ポート 2 2、第 3 のガス導入ポート 2 3、及び排気ポート 2 4 を有する反応チャンバー 2 0 と、反応チャンバー 2 0 の周囲に設置され、反応チャンバー 2 0 内の所定の領域を加熱する第 1 の加熱手段 2 6 及び第 2 の加熱手段 2 7 を有する。

[0031] H V P E 法は、P L D 法等と比較して、成膜レートが高い。また、膜厚の面内分布の均一性が高く、大口径の膜を成長させることができる。このため、結晶の大量生産に適している。

[0032] 反応チャンバー 2 0 は、G a 原料が収容された反応容器 2 5 が配置され、ガリウムの原料ガスが生成される原料反応領域 R 1 と、G a₂O₃系基板 1 0 が配置され、β-G a₂O₃系単結晶膜 1 2 の成長が行われる結晶成長領域 R 2 を有する。反応チャンバー 2 0 は、例えば、石英ガラスからなる。

[0033] ここで、反応容器 2 5 は、例えば、石英ガラスであり、反応容器 2 5 に収容される G a 原料は金属ガリウムである。

[0034] 第 1 の加熱手段 2 6 と第 2 の加熱手段 2 7 は、反応チャンバー 2 0 の原料反応領域 R 1 と結晶成長領域 R 2 をそれぞれ加熱することができる。第 1 の加熱手段 2 6 及び第 2 の加熱手段 2 7 は、例えば、抵抗加熱式や輻射加熱式の加熱装置である。

[0035] 第 1 のガス導入ポート 2 1 は、C l₂ガス又は H C l ガスである C l 含有ガスを不活性ガスであるキャリアガス (N₂ガス、A r ガス又は H e ガス) を用いて反応チャンバー 2 0 の原料反応領域 R 1 内に導入するためのポートである。第 2 のガス導入ポート 2 2 は、酸素の原料ガスである O₂ガスや H₂O ガス等の酸素含有ガス及び β-G a₂O₃系単結晶膜 1 2 に S i 等のドーパントを添加するための塩化物系ガス (例えば、四塩化ケイ素等) を不活性ガスであるキャリアガス (N₂ガス、A r ガス又は H e ガス) を用いて反応チャンバー 2 0 の結晶成長領域 R 2 へ導入するためのポートである。第 3 のガス導入ポート 2 3 は、不活性ガスであるキャリアガス (N₂ガス、A r ガス又は H e ガス) を反応チャンバー 2 0 の結晶成長領域 R 2 へ導入するためのポートである。

。

[0036] (β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長)

以下に、本実施の形態に係る β -Ga₂O₃系単結晶膜12の成長工程の一例について説明する。

[0037] まず、第1の加熱手段26を用いて反応チャンバー20の原料反応領域R1を加熱し、原料反応領域R1の雰囲気温度を所定の温度に保つ。

[0038] 次に、第1のガス導入ポート21からCl含有ガスをキャリアガスを用いて導入し、原料反応領域R1において、上記の雰囲気温度下で反応容器25内の金属ガリウムとCl含有ガスを反応させ、塩化ガリウム系ガスを生成する。

[0039] このとき、上記の原料反応領域R1内の雰囲気温度は、反応容器25内の金属ガリウムとCl含有ガスの反応により生成される塩化ガリウム系ガスのうち、GaClガスの分圧が最も高くなるような温度であることが好ましい。ここで、塩化ガリウム系ガスには、GaClガス、GaCl₂ガス、GaCl₃ガス、(GaCl₃)₂ガス等が含まれる。

[0040] GaClガスは、塩化ガリウム系ガスに含まれるガスのうち、Ga₂O₃結晶の成長駆動力を最も高い温度まで保つことのできるガスである。高純度、高品質のGa₂O₃結晶を得るためには、高い成長温度での成長が有効であるため、高温において成長駆動力の高いGaClガスの分圧が高い塩化ガリウム系ガスを生成することが、 β -Ga₂O₃系単結晶膜12の成長のために好ましい。

[0041] 図3は、熱平衡計算により得られた、塩化ガリウム系ガスがGaClガスのみからなる場合と、GaCl₃ガスのみからなる場合のそれぞれの場合におけるGa₂O₃結晶の成長駆動力と成長温度との関係を表すグラフである。計算条件は、キャリアガスとして例えばN₂等の不活性ガスを用い、炉内圧力を1 atm、GaClガス及びGaCl₃ガスの供給分圧を 1×10^{-3} atm、O₂/GaCl分圧比を10とした。

[0042] 図3の横軸はGa₂O₃結晶の成長温度(°C)を示し、縦軸は結晶成長駆動力

(a t m) を表す。結晶成長駆動力の値が大きいほど、効率的に Ga_2O_3 結晶が成長する。

[0043] 図3は、 Ga の原料ガスとして $GaCl$ ガスを用いる場合の方が、 $GaCl_3$ ガスを用いる場合よりも、成長駆動力が保たれる温度の上限が高いことを示している。

[0044] なお、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜12を成長させる際の雰囲気中に水素が含まれていると、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜12の表面の平坦性及び結晶成長駆動力が低下するため、水素を含まない Cl_2 ガスを Cl 含有ガスとして用いることが好ましい。

[0045] 図4は、熱平衡計算により得られた、 Ga と Cl_2 の反応から得られる $GaCl$ ガス、 $GaCl_2$ ガス、 $GaCl_3$ ガス、及び $(GaCl_3)_2$ ガスの平衡分圧と反応時の雰囲気温度との関係を表すグラフである。その他の計算条件は、キャリアガスとして例えば N_2 等の不活性ガスを用い、炉内圧力を1 a t m、 Cl_2 ガスの供給分圧を 3×10^{-3} a t mとした。

[0046] 図4の横軸は雰囲気温度(°C)を示し、縦軸は平衡分圧(a t m)を表す。平衡分圧が高いほど、ガスが多く生成されていることを示す。

[0047] 図4は、およそ300°C以上の雰囲気温度下で金属ガリウムと Cl 含有ガスを反応させることにより、 Ga_2O_3 結晶の成長駆動力を特に高めることのできる $GaCl$ ガスの平衡分圧が高くなること、すなわち塩化ガリウム系ガスのうちの $GaCl$ ガスの分圧比が高くなることを示している。このことから、第1の加熱手段26により原料反応領域R1の雰囲気温度を300°C以上に保持した状態で反応容器25内の金属ガリウムと Cl 含有ガスを反応させることが好ましいといえる。

[0048] また、例えば、850°Cの雰囲気温度下では、 $GaCl$ ガスの分圧比が圧倒的に高くなる($GaCl$ ガスの平衡分圧が $GaCl_2$ ガスより4桁大きく、 $GaCl_3$ ガスより8桁大きい)ため、 $GaCl$ ガス以外のガスは Ga_2O_3 結晶の成長にほとんど寄与しない。

[0049] なお、第1の加熱手段26の寿命や、石英ガラス等からなる反応チャンバ

ー20の耐熱性を考慮して、原料反応領域R1の雰囲気温度を1000℃以下に保持した状態で反応容器25内の金属ガリウムとCl含有ガスを反応させることが好ましい。

[0050] 次に、結晶成長領域R2において、原料反応領域R1で生成された塩化ガリウム系ガスと、第2のガス導入ポート22から導入された酸素含有ガスとを混合させ、その混合ガスにGa₂O₃系基板10を曝し、Ga₂O₃系基板10上にβ-Ga₂O₃系単結晶膜12をエピタキシャル成長させる。このとき、反応チャンバー20を収容する炉内の結晶成長領域R2における圧力を、例えば、1atmに保つ。

[0051] ここで、Si、Al等の添加元素を含むβ-Ga₂O₃系単結晶膜12を形成する場合には、ガス導入ポート22より、添加元素の原料ガス（例えば、四塩化ケイ素（SiCl₄）等の塩化物系ガス）も塩化ガリウム系ガス及び酸素含有ガスに併せて結晶成長領域R2に導入する。

[0052] なお、β-Ga₂O₃系単結晶膜12を成長させる際の雰囲気に水素が含まれていると、β-Ga₂O₃系単結晶膜12の表面の平坦性及び結晶成長駆動力が低下するため、酸素含有ガスとして水素を含まないO₂ガスを用いることが好ましい。

[0053] 図5は、熱平衡計算により得られた、Ga₂O₃結晶成長の雰囲気温度が1000℃であるときの、GaClの平衡分圧とO₂/GaCl供給分圧比との関係を示すグラフである。ここで、O₂ガスの供給分圧のGaClガスの供給分圧に対する比をO₂/GaCl供給分圧比と呼ぶ。本計算においては、GaClガスの供給分圧の値を1×10⁻³atmに固定し、キャリアガスとして例えばN₂等の不活性ガスを用いて炉内圧力を1atmとし、O₂ガスの供給分圧の値を変化させた。

[0054] 図5の横軸はO₂/GaCl供給分圧比を示し、縦軸はGaClガスの平衡分圧（atm）を表す。GaClガスの供給分圧が小さいほど、Ga₂O₃結晶の成長にGaClガスが消費されていること、すなわち、効率的にGa₂O₃結晶が成長していることを示す。

[0055] 図5は、 O_2/GaC 供給分圧比が0.5以上になるとGaCガスの平衡分圧が急激に低下することを示している。

[0056] このため、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜12を効率的に成長させるためには、結晶成長領域R2における O_2 ガスの供給分圧のGaCガスの供給分圧に対する比が0.5以上である状態で $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜12を成長させることが好ましい。

[0057] 図6は、主面の面方位が(010)である $\beta-Ga_2O_3$ 基板の主面上に Ga_2O_3 単結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体の、 $2\theta-\omega$ スキャンにより得られたX線回折スペクトルを表すグラフである。成長条件は、炉内圧力を1atm、キャリアガスを N_2 ガス、GaC供給分圧を 5×10^{-4} atm、 O_2/GaC 供給分圧比を5とした。

[0058] 図6の横軸はX線の入射方位と反射方位のなす角 2θ (degree)を表し、縦軸はX線の回折強度(任意単位)を表す。

[0059] 図6は、 $\beta-Ga_2O_3$ 基板($\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜なし)のスペクトル、及び800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃、及び1050℃でそれぞれ $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体のスペクトルを示す。これらの結晶積層構造体の $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜の厚さは、およそ300~1000nmである。

[0060] 図6によれば、800、850℃の成長温度で $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜を成長させた結晶積層構造体のスペクトルにおいて見られる、非配向グレインの存在に起因する(-313)面、(-204)面、及び(-712)面又は(512)面の回折ピークが、900℃以上の成長温度で $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜を成長させた結晶積層構造体のスペクトルにおいて消滅する。このことは、900℃以上の成長温度で Ga_2O_3 単結晶膜を成長させることにより、 $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶膜が得られることを示している。

[0061] なお、 $\beta-Ga_2O_3$ 基板の主面の面方位が(-201)、(001)、又は(101)である場合にも、900℃以上の成長温度で $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜を成長させることにより、 $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶膜が得られる。また、 Ga_2O_3 基

板の代わりに他の Ga_2O_3 系基板を用いた場合であっても、 Ga_2O_3 結晶膜の代わりに他の Ga_2O_3 系結晶膜を形成した場合であっても、上記の評価結果と同様の評価結果が得られる。すなわち、 Ga_2O_3 系基板10の主面の面方位が(010)、(-201)、(001)、又は(101)である場合、900℃以上の成長温度で $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜12を成長させることにより、 $\beta-Ga_2O_3$ 系単結晶膜12が得られる。

[0062] 図7は、主面の面方位が(-201)である $\beta-Ga_2O_3$ 基板の主面上に $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体の、 $2\theta-\omega$ スキャンにより得られたX線回折スペクトルを表すグラフである。この $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶膜の成長条件は、炉内圧力を1atm、キャリアガスを N_2 ガス、 $GaCl$ 供給分圧を 5×10^{-4} atm、 $O_2/GaCl$ 供給分圧比を5とし、成長温度を1000℃とした。

[0063] 図7は、主面の面方位が(-201)である $\beta-Ga_2O_3$ 基板($\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜なし)のスペクトル、及びその $\beta-Ga_2O_3$ 基板上に1000℃で $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体のスペクトルを示す。この結晶積層構造体の $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜の厚さは、およそ300nmである。

[0064] 図8は、主面の面方位が(001)である $\beta-Ga_2O_3$ 基板の主面上に Ga_2O_3 単結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体の、 $2\theta-\omega$ スキャンにより得られたX線回折スペクトルを表すグラフである。この $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶膜の成長条件は、炉内圧力を1atm、キャリアガスを N_2 ガス、 $GaCl$ 供給分圧を 5×10^{-4} atm、 $O_2/GaCl$ 供給分圧比を5とし、成長温度を1000℃とした。

[0065] 図8は、主面の面方位が(001)である $\beta-Ga_2O_3$ 基板($\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜なし)のスペクトル、及びその $\beta-Ga_2O_3$ 基板上に1000℃で $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体のスペクトルを示す。この結晶積層構造体の $\beta-Ga_2O_3$ 結晶膜の厚さは、およそ6 μm である。

[0066] 図9は、主面の面方位が(101)である β -Ga₂O₃基板の主面上にGa₂O₃単結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体の、 2θ - ω スキャンにより得られたX線回折スペクトルを表すグラフである。この β -Ga₂O₃単結晶膜の成長条件は、炉内圧力を1atm、キャリアガスをN₂ガス、GaC l 供給分圧を 5×10^{-4} atm、O₂/GaC l 供給分圧比を5とし、成長温度を1000℃とした。

[0067] 図9は、主面の面方位が(101)である β -Ga₂O₃基板(β -Ga₂O₃結晶膜なし)のスペクトル、及びその β -Ga₂O₃基板上に1000℃で β -Ga₂O₃結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体のスペクトルを示す。この結晶積層構造体の β -Ga₂O₃結晶膜の厚さは、およそ4 μ mである。

[0068] 図7、8、9の横軸はX線の入射方位と反射方位のなす角 2θ (degree)を表し、縦軸はX線の回折強度(任意単位)を表す。

[0069] 図7、8、9によれば、1000℃の成長温度で β -Ga₂O₃結晶膜を成長させた結晶積層構造体のスペクトルの回折ピークが、 β -Ga₂O₃基板のスペクトルの回折ピークと一致している。この結果は、主面の面方位が(-201)、(001)、又は(101)である β -Ga₂O₃基板の主面上に1000℃の成長温度で β -Ga₂O₃結晶膜を成長させることにより、 β -Ga₂O₃単結晶膜が得られることを示している。

[0070] 図10A、図10Bは、二次イオン質量分析法(SIMS)により測定した、結晶積層構造体中の不純物濃度を表すグラフである。

[0071] 図10A、図10Bの横軸は結晶積層構造体の β -Ga₂O₃単結晶膜の主面13からの深さ(μ m)を表し、縦軸は各不純物の濃度(atoms/cm³)を表す。ここで、結晶積層構造体の β -Ga₂O₃基板と β -Ga₂O₃単結晶膜の界面の深さは、およそ0.3 μ mである。また、図10A、図10Bの右側の水平な矢印は、各不純物元素の濃度の測定可能な下限値を表す。

[0072] 本測定に用いた結晶積層構造体の β -Ga₂O₃単結晶膜は、主面の面方位が(010)である β -Ga₂O₃基板の主面上に1000℃の成長温度で成長さ

せた膜である。

[0073] 図10Aは、C、Sn、Siの結晶積層構造体中の濃度を表し、図10Bは、H、Clの結晶積層構造体中の濃度を表す。図10A、図10Bによれば、いずれの不純物元素も、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜中の濃度が測定可能な下限値に近く、 Ga_2O_3 基板中の濃度とほぼ変わらない。このことは、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜が純度の高い膜であることを示している。

[0074] なお、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板の主面の面方位が (-201) 、 (101) 、又は (001) である場合にも同様の評価結果が得られる。また、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板の代わりに他の Ga_2O_3 系基板を用いた場合であっても、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜の代わりに他の Ga_2O_3 系単結晶膜を形成した場合であっても、上記の評価結果と同様の評価結果が得られる。

[0075] 図10Bによれば、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜中におよそ 5×10^{16} (atoms/cm³)以下のClが含まれている。これは、 Ga_2O_3 単結晶膜がCl含有ガスを用いるHVPE法により形成されることに起因する。通常、HVPE法以外の方法により Ga_2O_3 単結晶膜を形成する場合には、Cl含有ガスを用いないため、 Ga_2O_3 単結晶膜中にClが含まれることはなく、少なくとも、 1×10^{16} (atoms/cm³)以上のClが含まれることはない。

[0076] 図11Aは、主面の面方位が (001) である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体における、深さ方向のキャリア濃度のプロファイルを表すグラフである。

[0077] 図11Aの横軸は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜の表面からの深さ(μm)を表し、縦軸はキャリア濃度、すなわち正味のドナー濃度であるドナー濃度 N_d とアクセプタ濃度 N_a の差(cm⁻³)を表す。また、図中の点で描かれた曲線は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の比誘電率を10、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ へPtを接触させたときのビルトインポテンシャルを1.5Vとしたときのドナー濃度と空乏層厚との関係を表す理論曲線である。

[0078] 図11Aに示されるデータを測定するために用いた手順を以下に示す。まず、主面の面方位が (001) であり、Snをドーピングしたn型の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

基板上に、HVPE法により、アンドープの $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜をおよそ $15\text{ }\mu\text{m}$ の厚さにエピタキシャル成長させた。ここで、アンドープとは、意図したドーピングが行われていないことを意味し、意図しない不純物の混入を否定するものではない。

[0079] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板は、厚さが $600\text{ }\mu\text{m}$ の、 10 mm の正方形の基板であり、キャリア濃度はおよそ $6\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ であった。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜の成長条件は、炉内圧力を 1 atm 、キャリアガスを N_2 ガス、 GaCl 供給分圧を $5\times 10^{-4}\text{ atm}$ 、 O_2/GaCl 供給分圧比を5とし、成長温度を 1000°C とした。

[0080] 次に、表面平坦化のため、アンドープの $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜の表面をCMPによって $3\text{ }\mu\text{m}$ 研磨した。

[0081] 次に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜上にショットキー電極、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上にオーミック電極を形成し、バイアス電圧を $+0\sim-10\text{ V}$ の範囲で変化させてC-V測定を行った。そして、C-V測定の結果から深さ方向のキャリア濃度のプロファイルを算出した。

[0082] ここで、ショットキー電極は、厚さ 15 nm のPt膜、厚さ 5 nm のTi膜、厚さ 250 nm のAu膜がこの順序で積層された積層構造を有する、直径 $800\text{ }\mu\text{m}$ の円形の電極である。また、オーミック電極は、厚さ 50 nm のTi膜、厚さ 300 nm のAu膜がこの順序で積層された積層構造を有する、一辺が 10 mm の正方形の電極である。

[0083] 図11Aにおいては、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜の厚さに等しい $12\text{ }\mu\text{m}$ よりも浅い深さの領域には測定点が存在せず、すべての測定点の横軸座標が $12\text{ }\mu\text{m}$ となっている。これは、バイアス電圧が $+0\sim-10\text{ V}$ の範囲で $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜の全領域が空乏化していることを示している。

[0084] このため、当然ながら、バイアス電圧が0のときにも、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜の全領域が空乏化している。理論曲線によると、空乏層厚が $12\text{ }\mu\text{m}$ であるときのドナー濃度がおよそ $1\times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ であることから、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜の残留キャリア濃度が $1\times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ 以下と、非常に低い値であることが

推定される。

[0085] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜の残留キャリア濃度が $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるため、例えば、ⅠⅤ族元素をドーピングすることにより、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜のキャリア濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で制御することができる。

[0086] 図 1 1 B は、上記の結晶積層構造体の耐電圧特性を表すグラフである。

[0087] 図 1 1 B の横軸は印加電圧 (V) を表し、縦軸は電流密度 (A / cm^2) を表す。また、図中の点で描かれた直線は、測定下限値を表す。

[0088] 図 1 1 B に示されるデータを測定するために用いた手順を以下に示す。まず、上記の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜からなる結晶積層構造体を用意した。

[0089] 次に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜上にショットキー電極、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上にオーミック電極を形成し、1000 V の電圧を印加して電流密度を測定した。

[0090] ここで、ショットキー電極は、厚さ 15 nm の Pt 膜、厚さ 5 nm の Ti 膜、厚さ 250 nm の Au 膜がこの順序で積層された積層構造を有する、直径 200 μm の円形の電極である。また、オーミック電極は、厚さ 50 nm の Ti 膜、厚さ 300 nm の Au 膜がこの順序で積層された積層構造を有する、一辺が 10 mm の正方形の電極である。

[0091] 図 1 1 B は、1000 V の電圧が印加されても、結晶積層構造体におけるリーク電流が $1 \times 10^{-5} \text{ A} / \text{cm}^2$ 程度と非常に小さく、また、絶縁破壊が生じないことを示している。この結果は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜が結晶欠陥の少ない高品質な結晶膜であり、また、ドナー濃度が低いことによるものと考えられる。

[0092] 図 1 2 は、主面の面方位が (010) である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜をエピタキシャル成長させた結晶積層構造体における、深さ方向のキャリア濃度のプロファイルを表すグラフである。

[0093] 図 1 2 の横軸は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜の表面からの深さ (μm) を表し、縦軸はキャリア濃度、すなわち正味のドナー濃度であるドナー濃度 N_d とアクセプタ濃度 N_a の差 (cm^{-3}) を表す。また、図中の点で描かれた曲線は、 $\beta\text{-Ga}$

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の比誘電率を10、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ へPtを接触させたときのビルトインポテンシャルを1.5Vとしたときのドナー濃度と空乏層厚との関係を表す理論曲線である。

[0094] 図12に示されるデータを測定するために用いた手順を以下に示す。まず、主面の面方位が(010)であり、Snをドーブしたn型の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上に、HVPE法により、アンドープの $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜をおよそ0.9 μm の厚さにエピタキシャル成長させた。

[0095] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板は、厚さが600 μm の、一辺が10mmの正方形の基板であり、キャリア濃度はおよそ $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜の成長条件は、炉内圧力を1atm、キャリアガスを N_2 ガス、GaCl供給分圧を $5 \times 10^{-4} \text{atm}$ 、 O_2/GaCl 供給分圧比を5とし、成長温度を1000°Cとした。

[0096] 次に、アンドープの $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜上にショットキー電極、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上にオーミック電極を形成し、バイアス電圧を+0〜−10Vの範囲で変化させてC-V測定を行った。そして、C-V測定の結果から深さ方向のキャリア濃度のプロファイルを算出した。

[0097] ここで、ショットキー電極は、厚さ15nmのPt膜、厚さ5nmのTi膜、厚さ250nmのAu膜がこの順序で積層された積層構造を有する、直径400 μm の円形の電極である。また、オーミック電極は、厚さ50nmのTi膜、厚さ300nmのAu膜がこの順序で積層された積層構造を有する、一辺が10mmの正方形の電極である。

[0098] 図12においては、バイアス電圧が0のときの測定点の横軸座標が0.85 μm である(0.85 μm よりも深い領域の測定点は、バイアス電圧が−10Vに近いときの測定点)。理論曲線によると、空乏層厚が0.85 μm であるときのドナー濃度がおよそ $2.3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ であることから、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶膜の残留キャリア濃度が $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以下と、非常に低い値であることが推定される。

[0099] (実施の形態の効果)

上記実施の形態によれば、HVPE法を用いて、ガリウムの原料ガスの生成条件や、 β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長条件を制御することにより、高品質かつ大口径の β -Ga₂O₃系単結晶膜を効率的に成長させることができる。また、 β -Ga₂O₃系単結晶膜が結晶品質に優れるため、 β -Ga₂O₃系単結晶膜上に品質のよい結晶膜を成長させることができる。このため、本実施の形態に係る β -Ga₂O₃系単結晶膜を含む結晶積層構造体を高品質な半導体装置の製造に用いることができる。

[0100] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず、発明の主旨を逸脱しない範囲内において種々変形実施が可能である。

[0101] また、上記に記載した実施の形態は特許請求の範囲に係る発明を限定するものではない。また、実施の形態の中で説明した特徴の組合せの全てが発明の課題を解決するための手段に必須であるとは限らない点に留意すべきである。

産業上の利用可能性

[0102] 高品質かつ大口径の β -Ga₂O₃系単結晶膜を効率的に成長させることのできる β -Ga₂O₃系単結晶膜の成長方法、及びその成長方法により成長した β -Ga₂O₃系単結晶膜を有する結晶積層構造体を提供する。

符号の説明

[0103] 1…結晶積層構造体、10…Ga₂O₃系基板、11…主面、12… β -Ga₂O₃系単結晶膜

請求の範囲

- [請求項1] H V P E 法による $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜の成長方法であって、
 Ga_2O_3 系基板を塩化ガリウム系ガス及び酸素含有ガスに曝し、前記 Ga_2O_3 系基板の主面上に $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜を 900°C 以上の成長温度で成長させる工程を含む、 $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜の成長方法。
- [請求項2] ガリウム原料と Cl_2 ガス又は HCl ガスである Cl 含有ガスとを反応させることにより前記塩化ガリウム系ガスを生成する、
請求項 1 に記載の $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜の成長方法。
- [請求項3] 前記塩化ガリウム系ガスのうち、 GaCl ガスの分圧比が最も高い、
請求項 1 又は 2 に記載の $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜の成長方法。
- [請求項4] 前記酸素含有ガスは O_2 ガスである、
請求項 1 又は 2 に記載の $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜の成長方法。
- [請求項5] 前記 Cl 含有ガスは Cl_2 ガスである、
請求項 2 に記載の $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜の成長方法。
- [請求項6] 前記 $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜を成長させる際の前記酸素含有ガスの供給分圧の前記塩化ガリウム系ガスの供給分圧に対する比の値は 0.5 以上である、
請求項 1 又は 2 に記載の $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜の成長方法。
- [請求項7] 前記 Ga_2O_3 系基板の前記主面の面方位は、 (010) 、 (-201) 、 (001) 、又は (101) である、
請求項 1 又は 2 に記載の $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜の成長方法。
- [請求項8] 300°C 以上の雰囲気温度下で前記塩化ガリウム系ガスを生成する、
請求項 1 又は 2 に記載の $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶膜の成長方法。
- [請求項9] Ga_2O_3 系基板と、
前記 Ga_2O_3 系基板の主面上にエピタキシャル結晶成長により形成

された、C l を含む $\beta - G a_2 O_3$ 系単結晶膜と、
を含む結晶積層構造体。

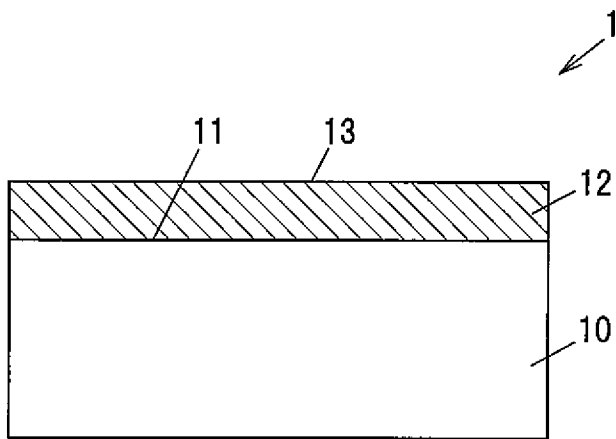
[請求項10] 前記 $\beta - G a_2 O_3$ 系単結晶膜のC l 濃度は、 $5 \times 10^{16} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以下である、
請求項9に記載の結晶積層構造体。

[請求項11] 前記 $\beta - G a_2 O_3$ 系単結晶膜は $\beta - G a_2 O_3$ 結晶膜である、
請求項9又は10に記載の結晶積層構造体。

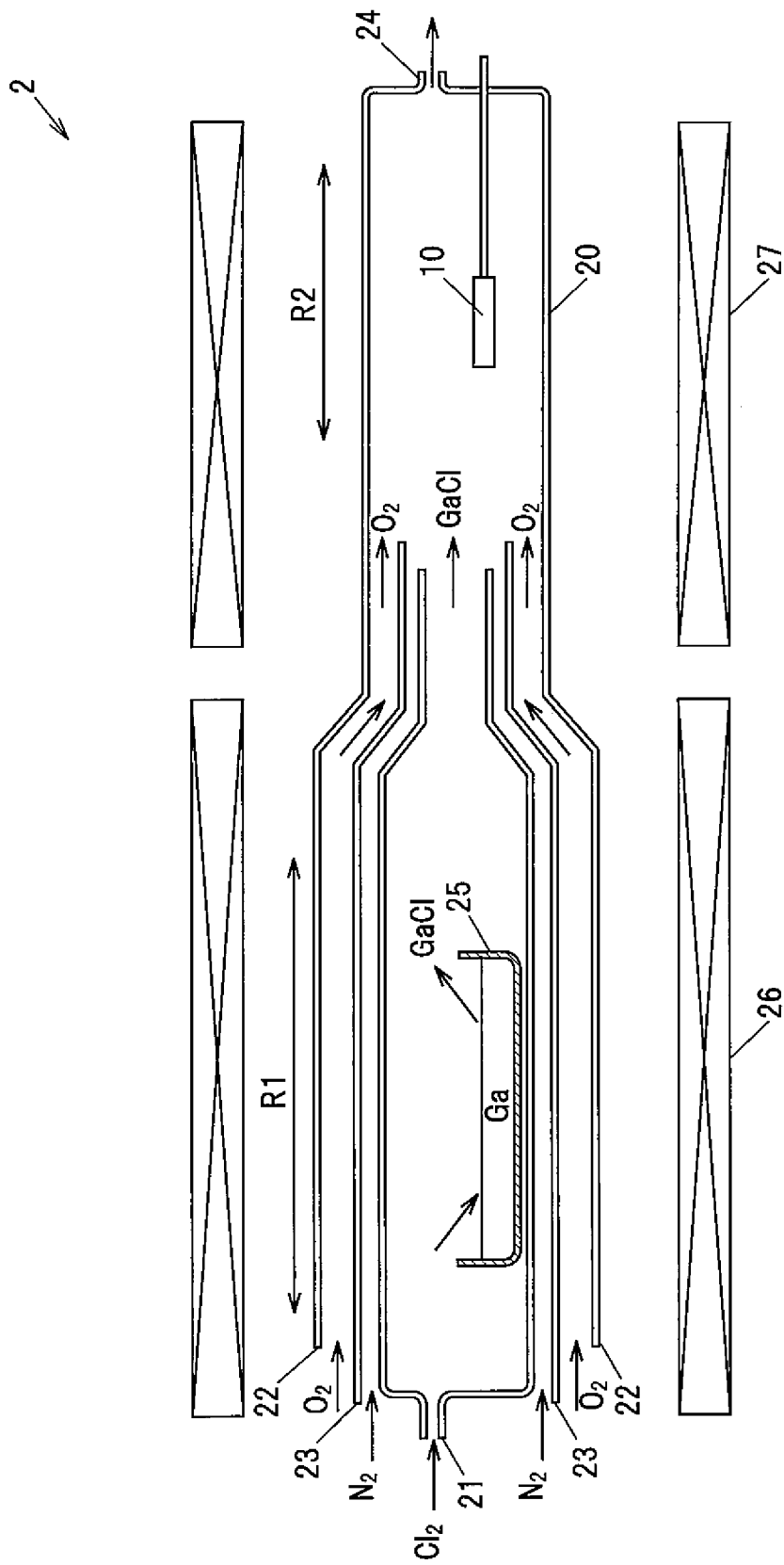
[請求項12] 前記 $\beta - G a_2 O_3$ 系単結晶膜の残留キャリア濃度は、 $3 \times 10^{15} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以下である、
請求項11に記載の結晶積層構造体。

[図1]

図1

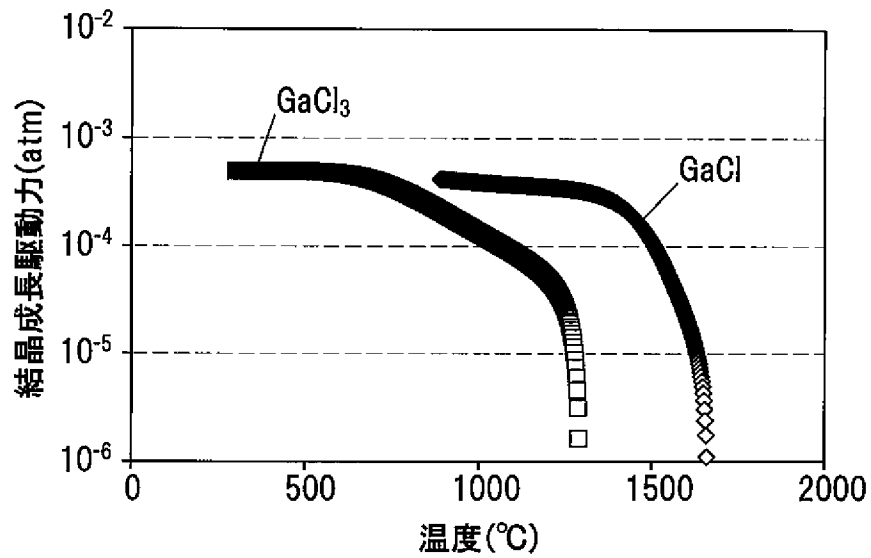


[図2]



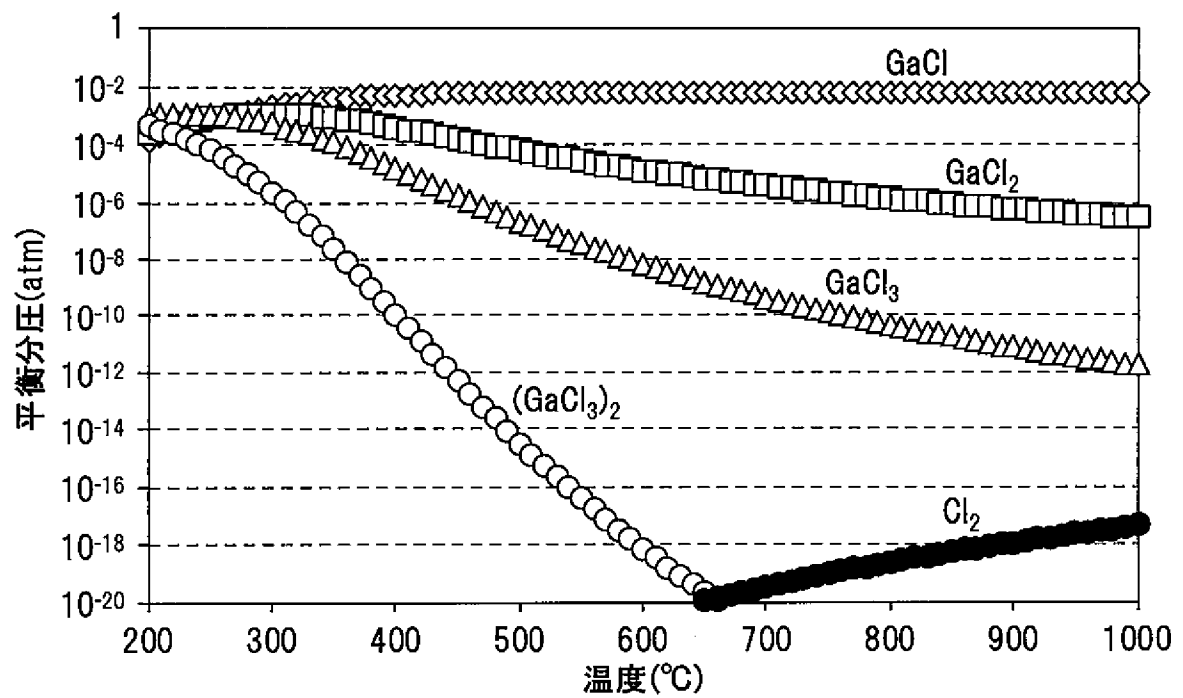
[図3]

図3



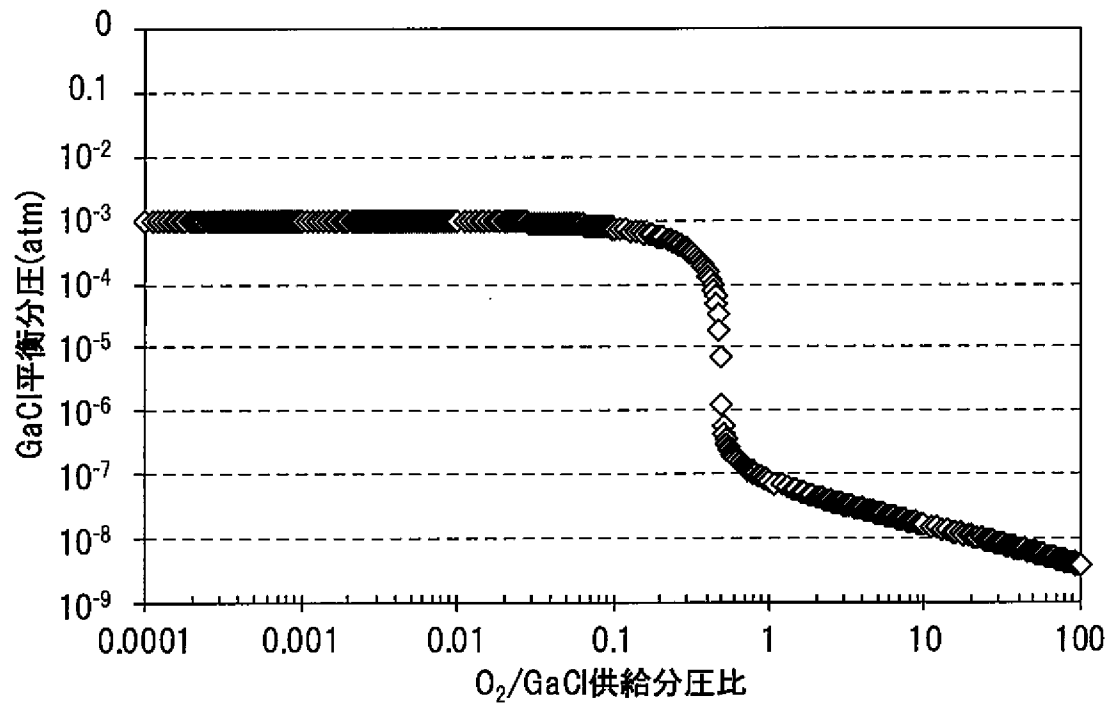
[図4]

図4



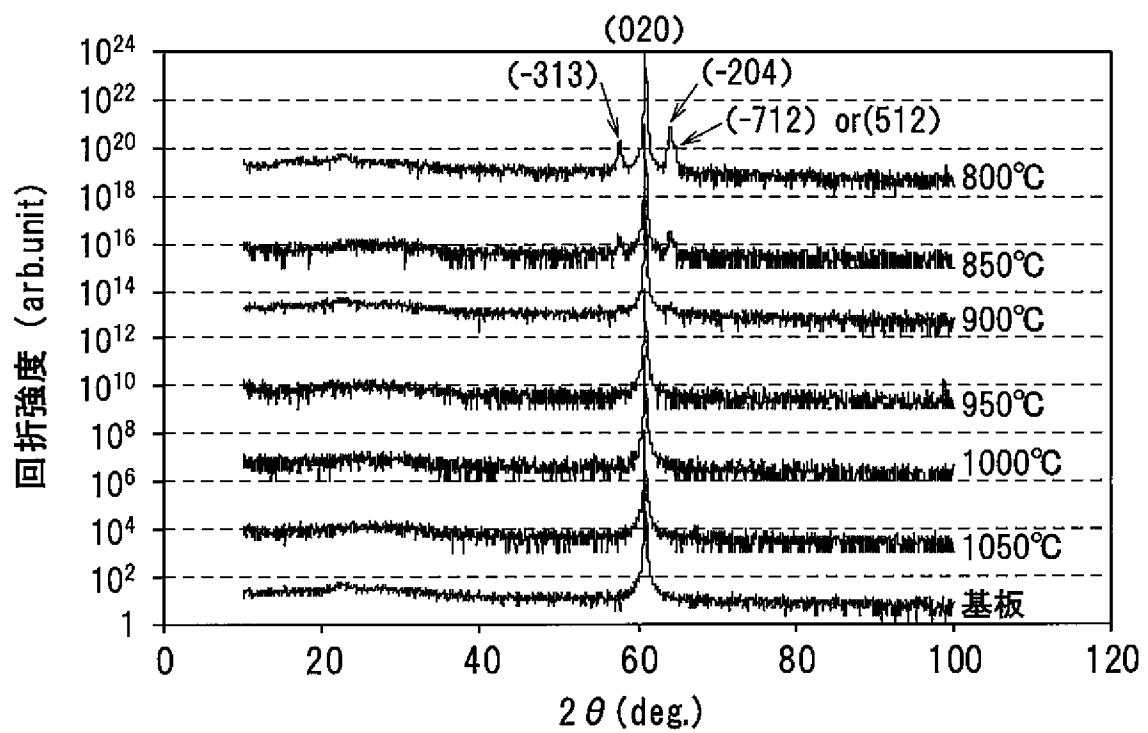
[図5]

図5



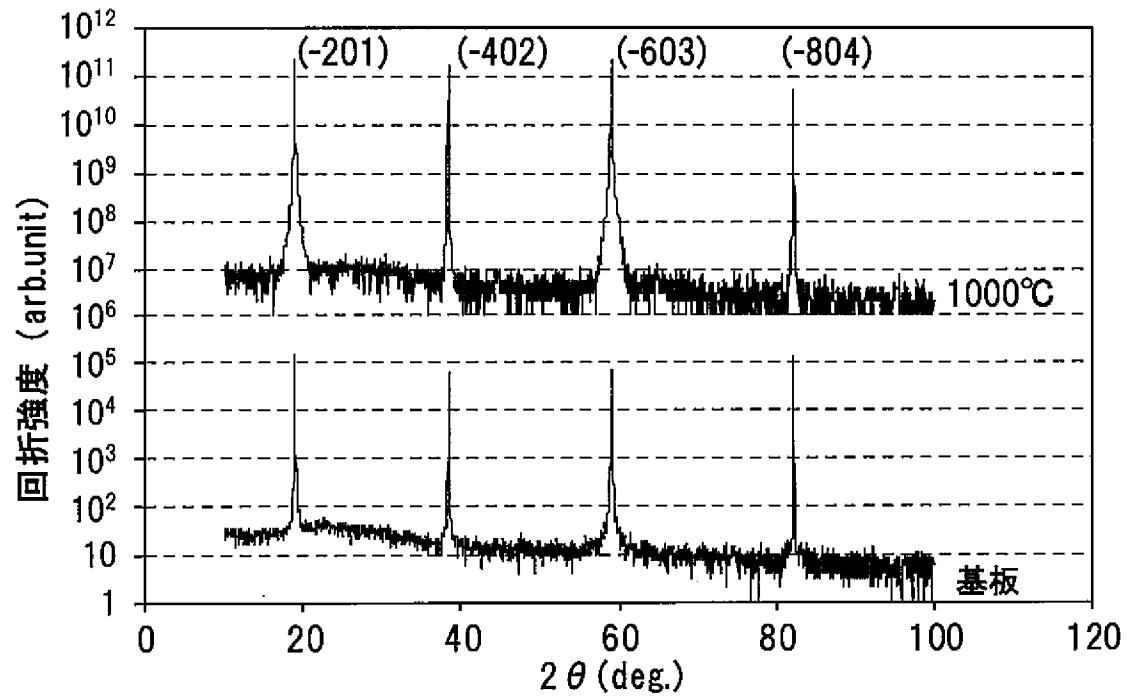
[図6]

図6



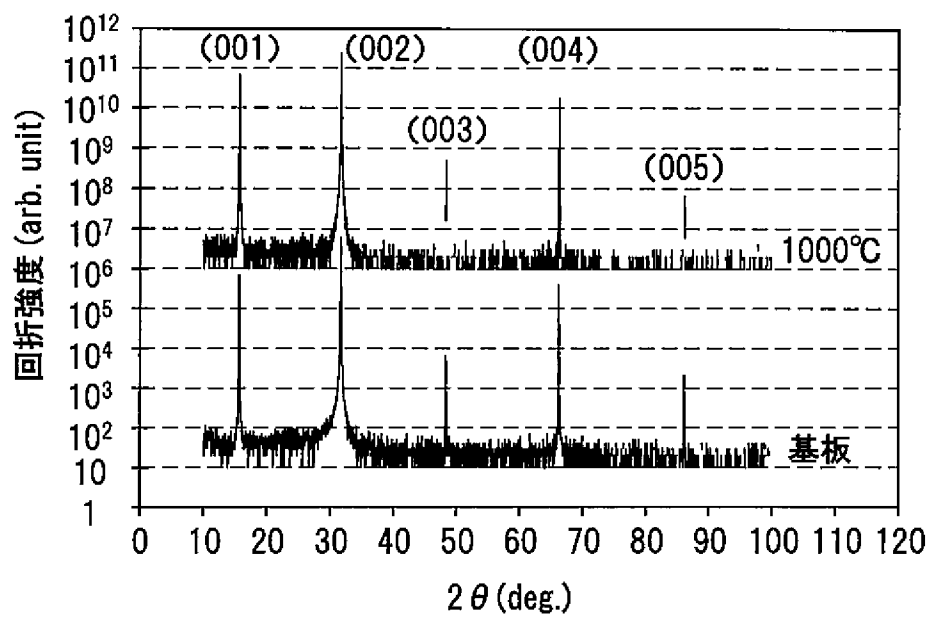
[図7]

図7



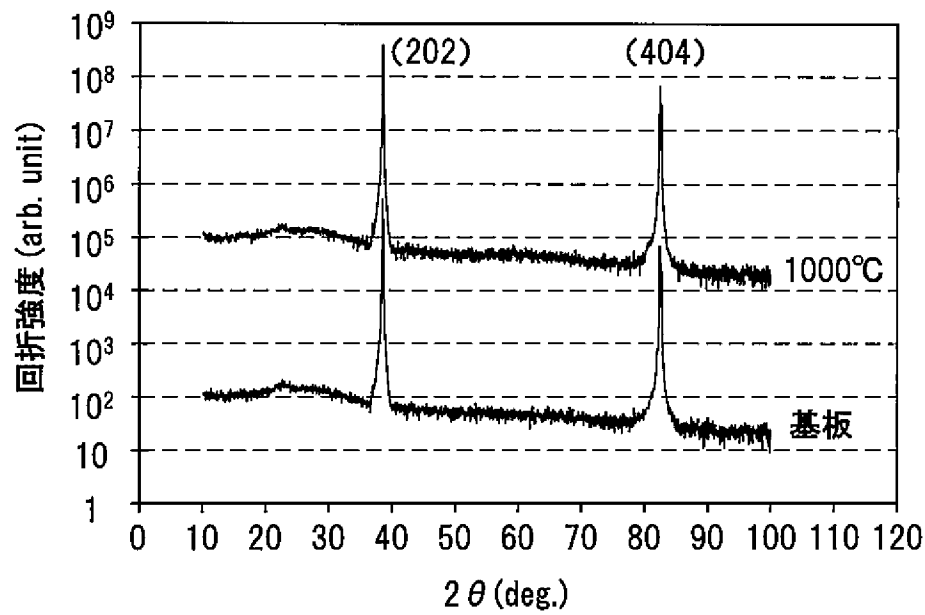
[図8]

図8



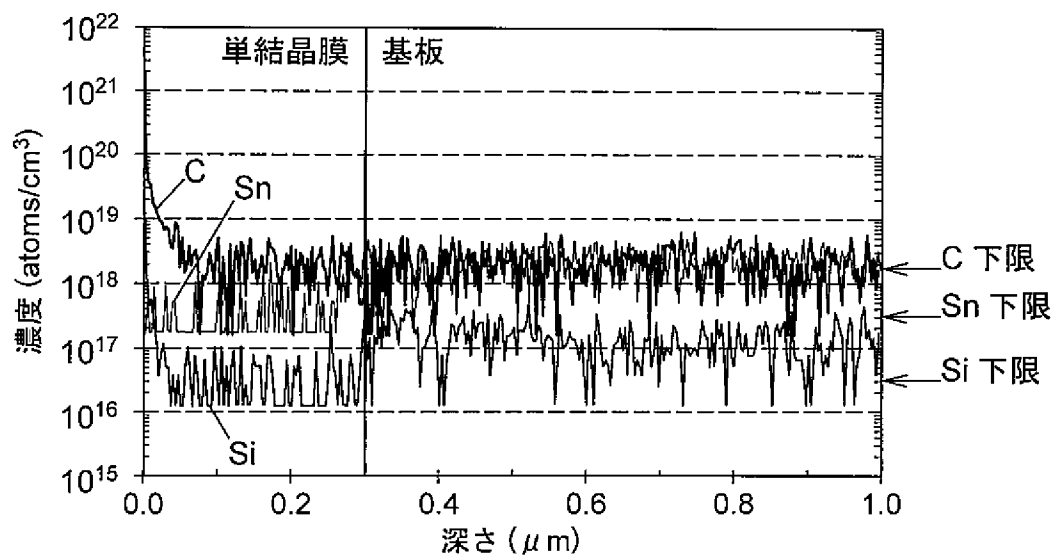
[図9]

図9



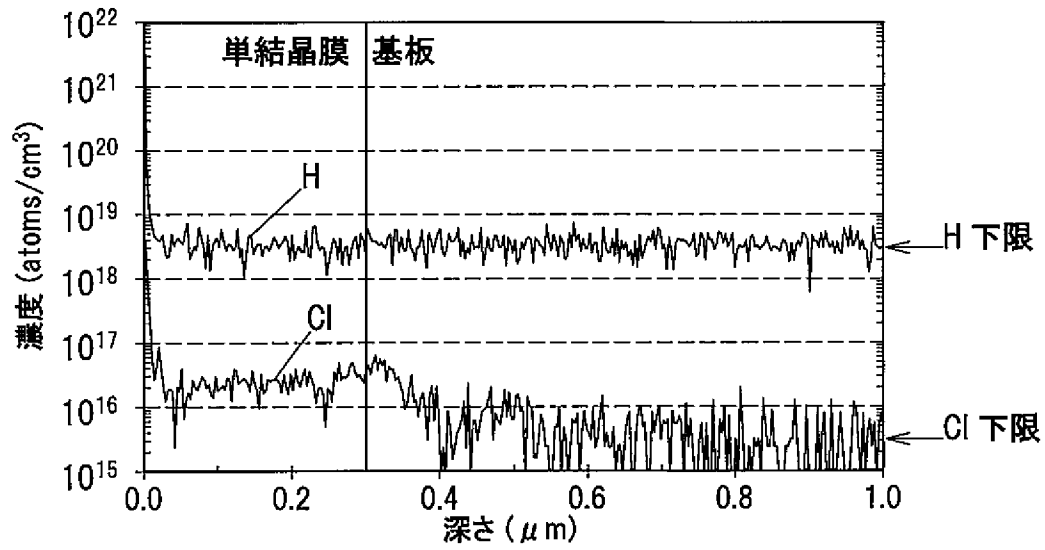
[図10A]

図10A



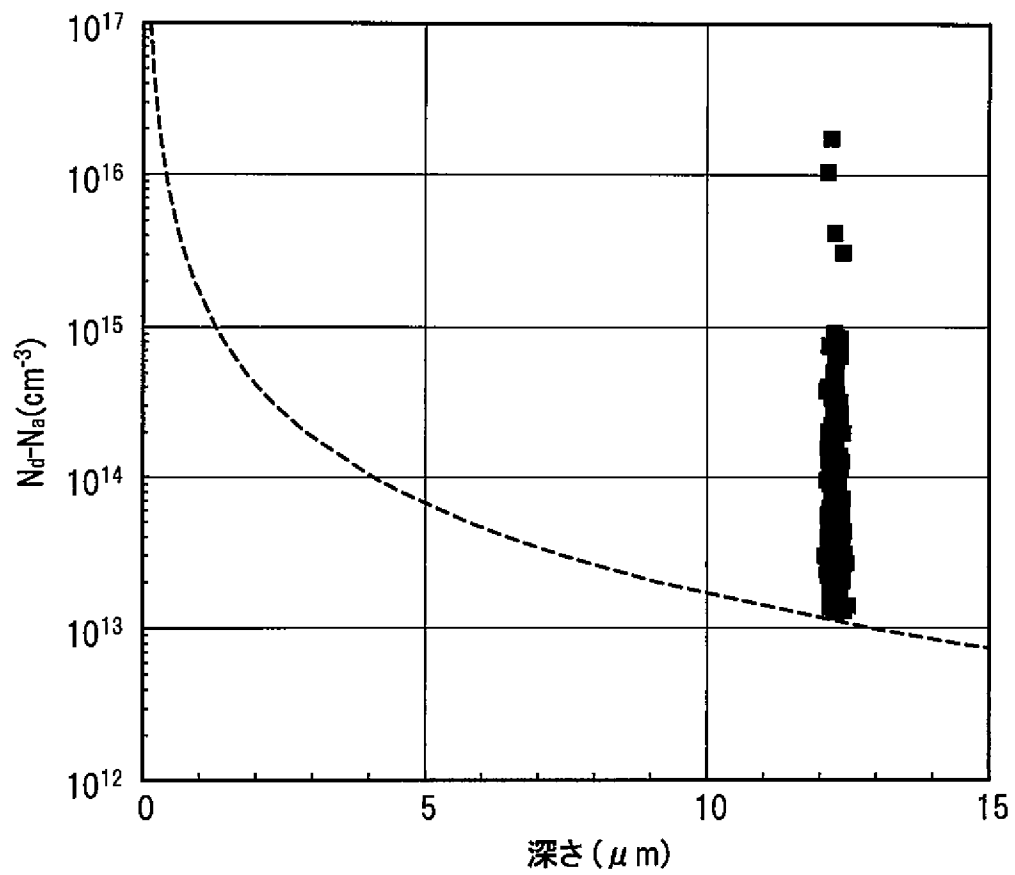
[図10B]

図10B



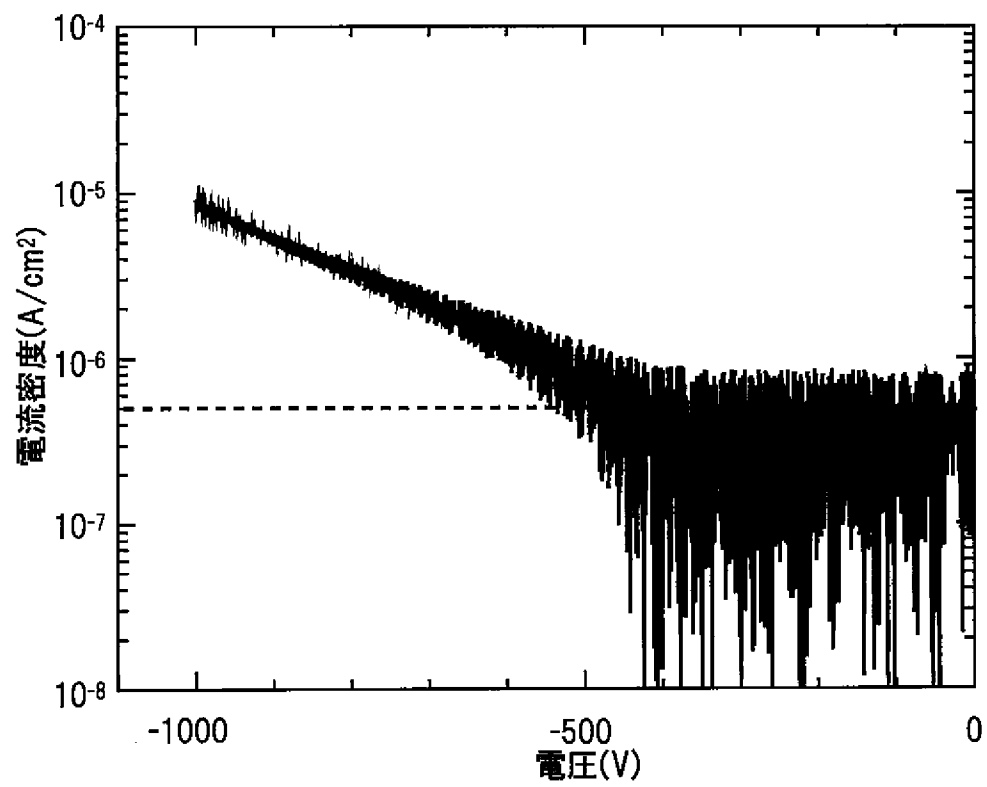
[図11A]

図11A



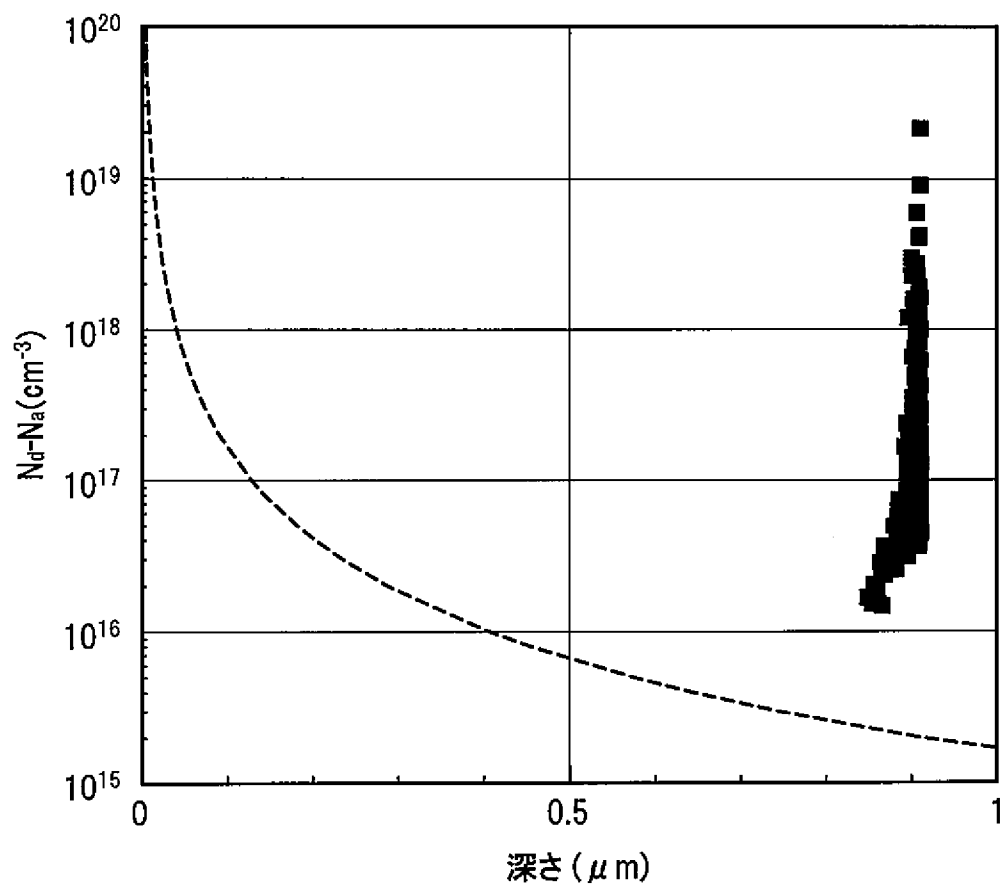
[図11B]

図11B



[図12]

図12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/16(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/448(2006.01)i, C30B25/14(2006.01)i, H01L21/365(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/16, C23C16/40, C23C16/448, C30B25/14, H01L21/365

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/035845 A1 (Tamura Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraphs [0004] to [0077]; claims; fig. 1 to 5 & CN 103765593 A	9-12 1-8
X A	WO 2013/035842 A1 (Tamura Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraphs [0004] to [0088]; claims; fig. 1 to 10 & CN 103782392 A	9-12 1-8

☐ 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

"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
08 December, 2014 (08.12.14)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2014 (16.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/16(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/448(2006.01)i, C30B25/14(2006.01)i, H01L21/365(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（I P C））

Int.Cl. C30B29/16, C23C16/40, C23C16/448, C30B25/14, H01L21/365

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus(JDreamIII)

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
X A	WO 2013/035845 A1（株式会社タムラ製作所）2013.03.14, 段落[004]－[0077], 請求の範囲, [図1]－[図5] & CN 103765593 A	9-12 1-8
X A	WO 2013/035842 A1（株式会社タムラ製作所）2013.03.14, 段落[004]－[0088], 請求の範囲, [図1]－[図10] & CN 103782392 A	9-12 1-8

☐ 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

0 8 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

宮崎 園子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

9 2 7 7