



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116888310 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 13

(21) 申请号 202280016510.0

(22) 申请日 2022.02.28

(30) 优先权数据

2021-075004 2021.04.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/008148 2022.02.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/230342 JA 2022.11.03

(71) 申请人 日本碍子株式会社

地址 日本国爱知县

(72) 发明人 吉川润 前田美穗 柴田宏之

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 王强 王刚

(51) Int.Cl.

G30B 29/16 (2006.01)

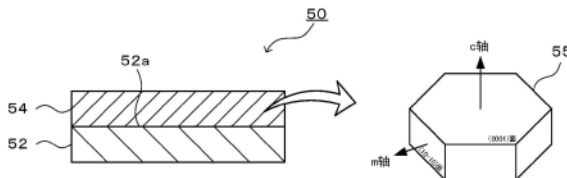
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

复合基板、复合基板的制法及氧化镓晶体膜的制法

(57) 摘要

复合基板 (50) 具备基底基板 (52) 和设于基底基板 (52) 上的 α -Ga₂O₃ 晶体膜 (54)。 α -Ga₂O₃ 晶体膜 (54) 的膜厚为10 μ m以上,碱金属元素的至少1种的含有量为 1.2×10^{15} 原子/cm³以上且 1.0×10^{18} 原子/cm³以下。



1. 一种复合基板,具备:
基底基板;及
 α - Ga_2O_3 晶体膜,设于所述基底基板上,膜厚为 $10\mu\text{m}$ 以上,碱金属元素的至少1种的含有量为 1.2×10^{15} 原子/ cm^3 以上且 1.0×10^{18} 原子/ cm^3 以下。
2. 根据权利要求1所述的复合基板,其中,
所述基底基板为 α - Cr_2O_3 基板。
3. 根据权利要求1或2所述的复合基板,其中,
所述 α - Ga_2O_3 晶体膜与所述基底基板的(0001)面及(10-10)面的晶体取向差均为 0.4° 以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的复合基板,其中,
所述 α - Ga_2O_3 晶体膜的(006)面及(104)面的X射线摇摆曲线半值宽度均为 2000arcsec 以下。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的复合基板,其中,
所述 α - Ga_2O_3 晶体膜的Cr及Ni的至少一方的含有量为 2.0×10^{15} 原子/ cm^3 以上且 1.0×10^{17} 原子/ cm^3 以下。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的复合基板,其中,
所述 α - Ga_2O_3 晶体膜的Li、Na及K各自的含有量为 1.2×10^{15} 原子/ cm^3 以上且 1.0×10^{18} 原子/ cm^3 以下。
7. 一种复合基板的制法,是对权利要求1至6中任一项所述的复合基板进行制造的制法,其中,
在使基底基板浸渍于含有Ga离子的水溶液的状态下,设为温度 390°C 以上且压力 22.1MPa 以上的超临界状态,由此在所述基底基板的表面生成所述 α - Ga_2O_3 晶体膜。
8. 根据权利要求7所述的复合基板的制法,其中,
所述水溶液包含碱金属元素。
9. 一种氧化镓晶体膜的制法,从权利要求1至6中任一项所述的复合基板除去所述基底基板而得到自支撑的所述 α - Ga_2O_3 晶体膜。
10. 一种氧化镓晶体膜的制法,从利用权利要求7或8所述的复合基板的制法制造出的复合基板除去所述基底基板而得到自支撑的所述 α - Ga_2O_3 晶体膜。

复合基板、复合基板的制法及氧化镓晶体膜的制法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合基板、复合基板的制法及氧化镓晶体膜的制法。

背景技术

[0002] 近年来,氧化镓(Ga_2O_3)作为半导体用材料而受到关注。已知氧化镓具有 α 、 β 、 γ 、 δ 及 ε 这5个晶形,其中,作为亚稳态相的 α - Ga_2O_3 的带隙为5.3eV,非常大,作为功率半导体用材料备受期待。例如,在专利文献1中公开了一种具备具有刚玉型晶体结构的基底基板、具有刚玉型晶体结构的半导体层及具有刚玉型晶体结构的绝缘膜的半导体装置,并记载了在蓝宝石基板上形成有 α - Ga_2O_3 膜来作为半导体层的例子。而且,在专利文献2中公开了一种半导体装置,其具备:包括具有刚玉结构的晶体性氧化物半导体来作为主成分的n型半导体层;将具有六方晶的晶体结构的无机化合物作为主成分的P型半导体层;及电极。在该专利文献2的实施例中,公开了在c面蓝宝石基板上,作为n型半导体层而形成作为亚稳相的具有刚玉结构的 α - Ga_2O_3 膜,作为P型半导体层而形成具有六方晶的晶体结构的 α - Rh_2O_3 膜,来制作二极管。而且, α - Ga_2O_3 也被期待应用于荧光体。

现有技术文献

专利文献

[0003] 专利文献1:日本特开2014-72533号公报

专利文献2:日本特开2016-25256号公报

发明内容

发明所要解决的课题

[0004] 然而,若要使 α - Ga_2O_3 晶体膜厚膜化,则在使 α - Ga_2O_3 晶体膜在蓝宝石基板等基底基板上生长时在与基底基板之间发生剥离,有时在剥离部、其周边多发生裂纹。因此,期望抑制 α - Ga_2O_3 晶体膜与基底基板之间的剥离。

[0005] 本发明为了解决这样的课题而作出,其主要目的在于抑制 α - Ga_2O_3 晶体膜与基底基板之间的剥离。

用于解决课题的技术方案

[0006] 在为了解决上述课题,本发明人进行了深入研究,结果想到了:作为基底基板而使 α - Cr_2O_3 基板浸渍于含有Ga离子的水溶液中,设为温度390℃以上且压力22.1MPa以上的超临界状态。并且,发现了:在该方法中,在基底基板的表面生成 α - Ga_2O_3 晶体膜,即使使 α - Ga_2O_3 晶体膜厚膜化至10 μm 以上等,在 α - Ga_2O_3 晶体膜与基底基板之间也难以产生剥离。而且,发现了在基底基板上生成的 α - Ga_2O_3 晶体膜的碱金属元素的至少1种的含有量为给定范围内,进而完成了本发明。

[0007] 即,本发明的复合基板具备:基底基板;及 α - Ga_2O_3 晶体膜,设于所述基底基板上,膜厚为10 μm 以上,碱金属元素的至少1种的含有量为 1.2×10^{15} 原子/ cm^3 以上且 1.0×10^{18} 原子/ cm^3 以下。

[0008] 本发明的复合基板的制法是对上述的复合基板进行制造的制法,其中,在使基底基板浸渍于含有Ga离子的水溶液的状态下,设为温度390℃以上且压力22.1MPa以上的超临界状态,由此在所述基底基板的表面生成所述 α -Ga₂O₃晶体膜。

[0009] 本发明的氧化镓晶体膜的制法中,从上述的复合基板除去所述基底基板而得到自支撑的所述 α -Ga₂O₃晶体膜。另外,自支撑的 α -Ga₂O₃晶体膜是指从复合基板除去基底基板而得到的结构,若除去基底基板,则也可以转载于其他基材上。

[0010] 或者,本发明的氧化镓晶体膜的制法中,从利用上述的复合基板的制法制造出的复合基板除去所述基底基板而得到自支撑的所述 α -Ga₂O₃晶体膜。

发明效果

[0011] 在本发明的复合基板及复合基板的制法中,能够提供抑制了 α -Ga₂O₃晶体膜与基底基板之间的剥离的复合基板。得到这样的效果的理由被推测是因为,例如,碱金属元素的至少1种以适合的浓度包含于 α -Ga₂O₃晶体膜中。本发明的复合基板的制法适用于制造抑制了 α -Ga₂O₃晶体膜与基底基板之间的剥离的复合基板。而且,在本发明的氧化镓晶体膜的制法中,从抑制了 α -Ga₂O₃晶体膜与基底基板之间的剥离的裂纹少的复合基板除去基底基板而得到自支撑的 α -Ga₂O₃晶体膜,因此能得到裂纹少的氧化镓晶体膜。

附图说明

[0012] 图1是复合基板50的剖视图。

图2是耐压容器10的纵剖视图。

图3是水热合成系统20的概略说明图。

图4是在实施例1中得到的复合基板的表面SEM图像。

图5是在实施例1中得到的复合基板的截面SEM图像。

图6是表示AD装置120的构成的示意剖视图。

具体实施方式

[0013] 以下,参照附图来说明本发明的优选的实施方式。图1是复合基板50的剖视图,图2是耐压容器10的纵剖视图,图3是水热合成系统20的概略说明图。

[0014] [复合基板]

复合基板50为板状的部件,具备基底基板52和设于基底基板52上的 α -Ga₂O₃晶体膜54。该复合基板50的面积例如为1mm²以上,优选为10mm²以上。

[0015] 基底基板52是成为 α -Ga₂O₃晶体膜54的晶种的基板。基底基板52优选具有刚玉结构的基板,特别优选在c轴及与c轴垂直的轴(a轴、m轴等)这两个轴上取向的基板(二轴取向基板)。二轴取向基板可以是多晶、镶嵌晶体(晶体取向稍微偏移的晶体的集合),也可以是单晶。基底基板52可以在基板法线方向上以偏离角10°以下进行c轴取向。基底基板52也可以在与形成 α -Ga₂O₃晶体膜54的面(形成面52a)相反一侧的面上还设有其他基板。

[0016] 基底基板52为 α -Cr₂O₃基板。 α -Cr₂O₃基板例如可以由不含不可避免的杂质以外的成分的 α -Cr₂O₃构成(称为 α -Cr₂O₃高纯度基板),也可以包含 α -Cr₂O₃且在总量不超过Cr的摩尔数的范围内包含Ti、Fe、Al、Mg、Si、Ca等除Cr以外的金属元素及/或半金属元素。这些金属元素及/或半金属元素可以固溶于 α -Cr₂O₃,也可以作为氧化物晶体等晶相(例如 α -

Al_2O_3) 而固溶于 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 。将这样的固溶体也称为 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体。作为 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 基板, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 高纯度基板、包含Fe及Ti中的至少一方的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体基板特别适合。

[0017] $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54以10 μm 以上的膜厚形成于基底基板52的单面(形成面52a)。构成 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54的 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体55为具有刚玉结构的晶体。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54优选在c轴及与c轴垂直的轴这两个轴上进行取向(二轴取向)。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54可以是多晶、镶嵌晶体,也可以是单晶。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54可以在基板法线方向上以偏离角 10° 以下进行c轴取向。该 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54的碱金属元素的至少1种的含有量为 $1.2 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18}$ 原子/ cm^3 。作为碱金属元素,可列举Li、Na、K等。Li、Na及K各自的含有量可以为 1.2×10^{15} 原子/ cm^3 以上且 1.0×10^{18} 原子/ cm^3 以下。可以是, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54与基底基板52的(0001)面及(10-10)面的晶体取向差均为 0.4° 以下。可以是, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54的(006)面及(104)面的X射线摇摆曲线(XRC)半值宽度均为2000arcsec以下。可以是, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54的Cr及Ni的至少一方的含有量为 $2.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{17}$ 原子/ cm^3 。可以是, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54的Li、Na及K各自的含有量为 $1.2 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18}$ 原子/ cm^3 。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54可以包含掺杂物。作为掺杂物,可列举例如碳(C)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)等14族元素。通过使 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54含有掺杂物,能够控制 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54的导电性。

[0018] [复合基板的制法]

接着,对复合基板50的制法进行说明。复合基板50的制法中,在使基底基板52浸渍于含有Ga离子的水溶液的状态下,设为温度 390°C 以上(优选为 400°C 以上)且压力22.1MPa以上的超临界状态,由此在基底基板52的表面生成 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54。

[0019] 作为含有Ga离子的水溶液,可列举卤化镓水溶液、硝酸镓水溶液、硫酸镓水溶液、氢氧化镓水溶液等。作为卤化镓,可列举氯化镓、溴化镓、碘化镓等。含有Ga离子的水溶液可以含有碱金属元素(碱金属离子)。作为碱金属元素,可列举Li、Na、K等。含有Ga离子的水溶液利用pH调整剂优选调整为pH9.0~11.0(更优选调整为pH9.5~10.5)。作为pH调整剂,可以使用碱金属氢氧化物的水溶液(例如KOH水溶液),也可以使用含有铵离子的水溶液(例如铵水)。含有Ga离子的水溶液的Ga离子浓度没有特别限定,但可以设为例如0.1M以上且10M以下。

[0020] 优选为,浸渍于含有Ga离子的水溶液的基底基板52在至少一方的面(成为形成面52a的面)上通过CMP(化学机械研磨)、退火、蚀刻、RIE(反应性离子蚀刻)等来除去加工变质层。在使该基底基板52浸渍于含有Ga离子的水溶液时,若配置成加工变质层被除去的面与含有Ga离子的水溶液接触,则在除去了加工变质层的面上生成 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54。在使基底基板52浸渍于含有Ga离子的水溶液时,可以将基底基板52载置或固定于Pt制的夹具等而进行浸渍。

[0021] 为了将含有Ga离子的水溶液设为温度 390°C 以上且压力22.1MPa以上的超临界状态,优选将含有Ga离子的水溶液放入于耐压容器而设为温度 390°C 以上且压力22.1MPa以上。压力根据耐压容器的内容积、放入于耐压容器的水溶液的液量、耐压容器内的温度及压力调整阀的设定来决定。反应时间并未特别限定,但可以例如0.5小时以上且100小时以下。反应结束后,使耐压容器内的温度降低,将附着有 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54的基底基板52(复合基板50)从耐压容器取出。

[0022] 在想要生成含有掺杂物的 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体膜54的情况下,只要使含有Ga离子的水溶

液含有与掺杂物对应的离子即可。作为掺杂物,可列举例如碳(C)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)等14族元素。通过使 α - Ga_2O_3 晶体膜54含有掺杂物,能够控制 α - Ga_2O_3 晶体膜54的导电性。

[0023] 图2示出耐压容器的一例。图2的耐压容器10为不锈钢制,向设于有底筒状的容器主体11的开口部的阴螺纹旋入带有设有阳螺纹的突起12a的盖子12。耐压容器10的内容积优选为50mL以上。在耐压容器10的容器主体11放入含有Ga离子的水溶液14。该水溶液14优选调整为pH9.0~11.0(更优选调整为pH9.5~10.5)。在该水溶液14中浸渍有配置于Pt制的箱状的夹具16的底面的基底基板52。基底基板52以加工变质层被除去的面朝上的方式配置。

[0024] 图3是水热合成系统20的概略说明图。在该水热合成系统20中,在电气炉壳体22安装有耐压容器10。在电气炉壳体22的内部安装有加热器24及炉内温度测定用热电偶26。在耐压容器10安装有对耐压容器10的内部温度进行测定的耐压容器用热电偶28。向加热器24供给的电力被控制成由炉内温度测定用热电偶26测定的炉内温度成为设定温度。在耐压容器10连接有配管30。配管30的一端30a配置于耐压容器10的内部,配管30的另一端30b配置于大气中。配管30由冷却水槽40内的冷却水冷却。在配管30中的从冷却水槽40至另一端30b之间安装有压力计32、安全阀34、压力调整阀36。通过加热器24对耐压容器10的整体进行加热,使耐压容器10的内部温度成为 390°C 以上且耐压容器10的内部压力成为22.1MPa以上。耐压容器10的内部压力根据耐压容器10的内容积、放入于耐压容器10的水溶液14的液量、容器内温度及压力调整阀36的设定来决定。因此,为了在将容器内温度设为 390°C 以上时使容器内压力成为22.1MPa以上,只要调整放入于耐压容器10的水溶液14的液量即可。在该状态下保持给定时间,之后,将耐压容器10的内部温度冷却至室温后,将附着有 α - Ga_2O_3 晶体膜54的基底基板52(复合基板50)从耐压容器10取出,利用纯水清洗后,利用干燥器进行干燥。

[0025] [氧化镓晶体膜的制法]

接着,对氧化镓晶体膜的制法进行说明。氧化镓晶体膜的制法的一例是从复合基板50除去基底基板52而得到自支撑的 α - Ga_2O_3 晶体膜54的例子。作为从复合基板50除去基底基板52的方法,可列举磨削、研磨、激光剥离、基板部分的利用酸或碱的蚀刻、RIE(反应性离子蚀刻)等。通过从复合基板50除去基底基板52,能够得到自支撑的 α - Ga_2O_3 晶体膜54。 α - Ga_2O_3 晶体膜54只要除去基底基板52,则也可以转载于其他基板上。

[0026] 在以上说明的复合基板50及复合基板50的制法中,能够提供抑制了 α - Ga_2O_3 晶体膜54与基底基板52之间的剥离的复合基板。得到这样的效果的理由被推定是因为例如在 α - Ga_2O_3 晶体膜54中以合适的浓度包含碱金属元素的至少1种。而且,通过在 α - Ga_2O_3 晶体膜54中以合适的浓度包含碱金属元素的至少1种,也期待抑制 β - Ga_2O_3 等的异相、稳定地生成 α - Ga_2O_3 晶体的效果。复合基板50的制法适于对复合基板50进行制造。在氧化镓晶体膜的制法中,从抑制了 α - Ga_2O_3 晶体膜54与基底基板52之间的剥离的裂纹少的复合基板50除去基底基板52,因此得到裂纹少的 α - Ga_2O_3 晶体膜54作为自支撑膜。另外,在复合基板50中, α - Ga_2O_3 晶体膜54与基底基板52的剥离面积的比例可以为例如形成面52a的10%以下,优选为3%以下。

[0027] 而且,在复合基板50中, α - Ga_2O_3 晶体膜54的膜厚为 $10\mu\text{m}$ 以上,因此只要除去基底

基板52,即可得到10 μ m以上的厚膜的自支撑的 α -Ga₂O₃晶体膜54。这样的 α -Ga₂O₃晶体膜54适于在需要在厚度方向上流过电流的纵型结构的功率半导体中使用。另外, α -Ga₂O₃晶体膜54的膜厚只要根据用途适当调整即可,也可以为例如100 μ m以下。 α -Ga₂O₃晶体膜54的膜厚能够例如通过改变使用的Ga的量、浓度、水热合成的时间来进行调整。

[0028] 而且,在复合基板50中,基底基板52为 α -Ga₂O₃基板,因此通过以合适的状态生成 α -Ga₂O₃晶体膜,进一步抑制 α -Ga₂O₃晶体膜54与基底基板52之间的剥离。

[0029] 而且,在复合基板50中,优选为, α -Ga₂O₃晶体膜54与基底基板52的(0001)面及(10-10)面的晶体取向差均为0.4°以下,换言之,基底基板52与晶体取向大致相同。若晶体取向大致相同,则在 α -Ga₂O₃晶体膜54与基底基板52之间不易产生应变,因此进一步抑制两者之间的剥离。另外,(0001)面及(10-10)面的晶体取向差各自更优选为0.3°以下,进一步优选为0.2°以下,更进一步优选为0.1°以下。

[0030] 而且,在将 α -Ga₂O₃晶体利用于要求高耐压的功率半导体等的情况下,根据晶体品质来左右绝缘破坏电场特性,因此要求高的晶体品质。因此,在复合基板50中,优选为, α -Ga₂O₃晶体膜54的(006)面及(104)面的X射线摇摆曲线半值宽度均为2000arcsec以下,换言之,晶体性(晶体品质)非常高。另外,(006)面的X射线摇摆曲线半值宽度优选为1600arcsec以下,也可以为1000arcsec以下,还可以为100arcsec以下。(104)面的X射线摇摆曲线半值宽度优选为1900arcsec以下,也可以为1000arcsec以下,还可以为400arcsec以下。(006)面及(104)面的X射线摇摆曲线半值宽度各自可以为50arcsec以上。

[0031] 而且,在复合基板50中, α -Ga₂O₃晶体膜54的Cr及Ni的至少一方的含有量优选为 $2.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{17}$ 原子/cm³。如此,更加抑制 α -Ga₂O₃晶体膜54与基底基板52之间的剥离。而且,Cr及Ni各自的含有量优选为 $2.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{17}$ 原子/cm³。而且,Cr及Ni的含有量的总和优选为 1.6×10^{17} 原子/cm³以下,更加优选为 5.0×10^{16} 原子/cm³以下。

[0032] 而且,在复合基板50中, α -Ga₂O₃晶体膜54的Li、Na及K各自的含有量优选为 $1.2 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18}$ 原子/cm³。而且,Li、Na及K各自的含有量的总和优选为 $1.2 \times 10^{15} \sim 1.2 \times 10^{18}$ 原子/cm³。

[0033] 另外,本发明没有被上述的实施方式进行任何限定,当然能够在属于本发明的技术范围内以各种方式进行实施。

[0034] 例如,在上述的实施方式中,基底基板52为 α -Cr₂O₃基板,但基底基板52也可以为蓝宝石基板、 α -Fe₂O₃基板、 α -Ga₂O₃基板等。不过,根据基底基板52的种类,有时 α -Ga₂O₃晶体未生成膜状而是生成颗粒状,或者容易生成 β -Ga₂O₃晶体等异相。只要基底基板52为 α -Cr₂O₃基板,则 α -Ga₂O₃晶体容易生成膜状,也难以产生异相,因此优选。尤其是,只要基底基板52为 α -Cr₂O₃固溶体基板,则 α -Ga₂O₃晶体膜54的晶体性更高,而且, α -Ga₂O₃晶体膜54与基底基板52的晶体取向差更小,因此优选。

实施例

[0035] 以下,对本发明的实施例进行说明。另外,以下的实施例并未对本发明进行任何限定。

[0036] [实施例1]

1. 基底基板准备

将作为 α -Cr₂O₃高纯度基板的市售的c面(无偏离角) α -Cr₂O₃单晶基板切出约4mm

见方(□4mm),利用金刚石浆料对两面进行镜面研磨后,进一步利用CMP处理对单面进行精加工。在CMP处理中,也将精加工面称为基底CMP面,将另一面称为基底非CMP面。

[0037] 2. 水热合成

制作硝酸镓八水合物(KISHIDA化学制)0.1M水溶液,作为pH调整剂,使用1M KOH水溶液而将pH调整为10.0,得到原料溶液。接着,将4mm见方的c面 α - Cr_2O_3 单晶基板(基底基板52)以在由厚度50 μm 的Pt箔制作的高度10mm、宽度10mm、进深10m的夹具16内使基底CMP面朝上的状态放入于图2所示的SUS316制的耐压容器10(内径19mm,内容积50mL),进一步放入上述的原料溶液45mL,进行密闭。接着,将耐压容器10安设于水热合成系统20的电气炉壳体22。另外,压力调整阀36预先以耐压容器10的内部压力成为30.0MPa的方式进行安设。然后,利用电气炉壳体22的加热器24对耐压容器10的整体进行加热,将耐压容器10的内部温度设为410 $^{\circ}\text{C}$ 。此时,耐压容器10的内部压力为30.0MPa。在该状态下保持24小时。在将耐压容器10的内部温度冷却至室温后,将得到的基板(复合基板)从耐压容器10取出,用纯水清洗后,利用干燥器进行干燥。在该复合基板上,在基底CMP面上生成了晶体膜。

[0038] 3. 基底基板的除去

利用蜡将上述2.中得到的复合基板的基底侧的面(基底非CMP面)粘贴于研磨用板,利用金刚石浆料对晶体膜的表面进行研磨,利用CMP平滑地进行精加工(晶体膜CMP面)。从研磨用板拆下复合基板,在复合基板的晶体膜CMP面,使用蜡来接合蓝宝石基板,从而得到接合体。而且,利用蜡将接合体的蓝宝石面粘贴于研磨用板,利用研磨装置使用#1000及#6000的磨石而将基底基板(Cr_2O_3 部分)磨削除去。由此,得到转载于蓝宝石基板的氧化镓晶体膜。蓝宝石基板利用蜡粘贴于氧化镓晶体膜,因此能够容易地除去。由此,得到自支撑的氧化镓晶体膜。

[0039] 4. 评价

(1) 晶相

对于上述2.中生成于基底CMP面上的晶体,使用XRD装置(Rigaku制,RINT-TTR III),在下述的条件下取得XRD曲线。其结果是,认同为生成的晶体膜的主相为 α - Ga_2O_3 。

- X射线管球Cu靶
- 管电压50kV
- 管电流300mA
- $2\theta/\theta$ 法
- 2θ 范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$

[0040] (2) 有无剥离

对于上述2.中得到的复合基板,在通过目视确认基底基板与 α - Ga_2O_3 晶体膜之间的剥离有无时,虽然在复合基板外周部可见稍微地(3%以下)剥离,但并不认为是整体性的剥离。

[0041] (3) 微结构观察

利用扫描电子显微镜(SEM,日本电子制JSM-IT500)对上述2.中得到的复合基板的表面(α - Ga_2O_3 晶体膜表面)进行观察的结果是,确认出图4那样的晶体膜。在对基板进行树脂埋埋后,利用微型刀具制作截面,利用截面抛光仪(日本电子制IB-19500CP)制作截面观察用样品。利用扫描型电子显微镜(日立High-Technologies制,SU-5000)对得到的截面

的反射电子像进行拍摄。此时,如图5所示,能够利用对比度差容易地区分复合基板的 α - Cr_2O_3 (基底基板)与 α - Ga_2O_3 晶体膜。根据该截面SEM像测量了 α - Ga_2O_3 晶体膜的膜厚。结果如表1所示。根据图4、5可知,在生成于基底基板上的晶体膜中几乎没有确认到微细的孔。

[0042] (4) X射线摇摆曲线半值宽度

使用XRD装置(Bruker-AXS制,D8-DISCOVER),进行上述2.中生成于基底CMP面上的晶体的(006)面及(104)面的XRC测定。具体而言,在以对 2θ 、 ω 、 χ 及 Φ 进行调整而使 α - Ga_2O_3 的(006)面或(104)面的波峰显现的方式进行立轴后,使用以管电压40kV、管电流40mA、抗散射狭缝3mm进行(006)面测定的情况下 $\omega = 20.0 \sim 20.4^\circ$ 的范围、进行(104)面测定的情况下 $\omega = 16.5 \sim 17.5^\circ$ 的范围、 ω 步进幅度 0.001° 及计数时间0.5秒的条件。而且,X射线源使用以Ge(022)非对称反射单色器对CuK α 射线进行平行单色光化而得到的X射线源。得到的 α - Ga_2O_3 的XRC曲线的半值宽度通过使用XRD解析软件(Bruker-AXS制,

[LEPTOS]Ver4.03)对曲线进行平滑后进行波峰搜索来决定。结果如表1所示。

[0043] (5) EBSD(背散射电子衍射)

使用上述(3)中截面观察用制作出的样品,使用组合了EBSD(Oxford Instruments株式会社制,Nordlys Nano)的扫描型电子显微镜(日立High-Technologies制,SU-5000),进行EBSD测定。根据得到的逆极点图取向映射可知, α - Ga_2O_3 晶体膜是在基板法线方向上进行了c轴取向的取向层,并且是也在基板面内方向进行了取向的二轴取向层。在进一步得到的晶体取向映射中,对 α - Ga_2O_3 、 α - Cr_2O_3 相对于(0001)方位及(10-10)方位的倾斜角度分布进行解析,算出得到的角度分布的峰顶位置的差。具体而言,首先对于在包括 α - Ga_2O_3 膜和 α - Cr_2O_3 基板双方的视野下测定出的晶体取向映射像,在通过解析程序的Legend表示的倾斜角度分布的直方图中,在将直方图的Class width设定为0.010的基础上,以使 α - Ga_2O_3 膜部分的(0001)方位的倾斜角度分布的峰顶位置处于 $10 \sim 11$ 度的范围内的方式,且以使 α - Ga_2O_3 膜部分的(10-10)方位的倾斜角度分布的峰顶位置处于 $10 \sim 11$ 度的范围内的方式,使用解析程序的virtual Chamber进行轴对准。将此时的 α - Ga_2O_3 膜部分的(0001)方位的倾斜角度分布的峰顶位置的角度设为 $c1[^\circ]$ ($10 < c1 < 11$),将 α - Ga_2O_3 部分的(10-10)方位的倾斜角度分布的峰顶位置的角度设为 $a1[^\circ]$ ($10 < a1 < 11$)。接着,在维持轴对准的状态的情况下,求出基底基板(α - Cr_2O_3)部分的(0001)方位的倾斜角度分布的峰顶位置的角度 $c2[^\circ]$,以 $|c1 - c2|[^\circ]$ 算出基底基板与 α - Ga_2O_3 膜的(0001)取向差。同样地,求出基底基板(α - Cr_2O_3)部分的(10-10)方位的倾斜角度分布的峰顶位置的角度 $a2[^\circ]$,以 $|a1 - a2|[^\circ]$ 算出基底基板与 α - Ga_2O_3 膜的(10-10)取向差。结果如表1所示。根据该结果可知,在实施例1中,基底基板与 α - Ga_2O_3 膜的取向差在(0001)方位为0.10度,在(10-10)方位为0.13度,得到了使晶体方位与基底基板大致相同的 α - Ga_2O_3 膜。另外,在上述的说明中,将(0001)面的晶体方位[0001]设为(0001)方位、将(10-10)面的晶体方位[10-10]设为(10-10)方位进行了说明。EBSD测定的各条件如以下那样。

<EBSD测定条件>

- 加速电压:15kV
- 亮点强度:70
- 工作距离:22.5mm
- 步进尺寸:0.4 μm

- 样品倾斜角:70°
- 测定程序:Aztec
- 解析程序:OXFORD HKL CHANNEL 5

[0044] (6) 组成分析

使用二次离子质谱分析装置(SIMS),进行上述2.中得到的复合基板的表面的 α - Ga_2O_3 晶体膜的组成分析(D-SIMS分析)。该D-SIMS分析的各条件如以下那样。

<D-SIMS分析条件>

- 装置:CAMECA公司制IMS-7f
- 一次离子种: O_2^+
- 一次离子加速电压:8.0kV

各离子的含有量使用 Ga_2O_3 标准样品换算成「原子/ cm^3 」的单位,生成深度方向浓度分布,作为从表面到 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 的深度的值的平均值而求出。结果如表1所示。

[0045] [实施例2]

在调制原料溶液时,作为pH调整剂而使用1M LiOH水溶液,将硝酸镓八水合物0.1M水溶液的pH调整为10.5,将耐压容器10的内部温度设为400°C,除此以外以与实施例1同样的方法制作样品并进行评价。生成于基底基板上的晶体膜的主相为 α - Ga_2O_3 。各种评价结果如表1所示。

[0046] [实施例3]

在调制原料溶液时,作为pH调整剂而使用1M NaOH水溶液,将硝酸镓八水合物0.1M水溶液的pH调整为9.5,除此以外以与实施例1同样的方法制作样品并进行了评价。生成于基底基板上的晶体膜的主相为 α - Ga_2O_3 。各种评价结果如表1所示。

[0047] [实施例4]

如以下那样制作了作为 α - Cr_2O_3 固溶体基板的基底基板。作为原料粉末,向 Cr_2O_3 粉末100重量份添加 TiO_2 粉末5重量份及 Fe_2O_3 粉末16重量份,使用湿式混合后的混合粉末,通过图6所示的AD(气溶胶沉积)装置120在蓝宝石基板(直径50.8mm(2英寸),厚度1.0mm,c面,偏离角0.5°)上形成AD膜。图6所示的AD装置120构成为在比大气压低的气压的氛围下将原料粉末向基板上喷射的AD法中使用的装置。该成膜装置120具备:空气溶胶生成部122,生成包括原料成分的原料粉末的空气溶胶;及成膜部130,将原料粉末向蓝宝石基板121喷射而形成包括原料成分的膜。空气溶胶生成部122具备:空气溶胶生成室123,收容原料粉末,接受来自未图示的储气瓶的载气的供给而生成空气溶胶;原料供给管124,将生成的空气溶胶向成膜部130供给;及激振器125,向空气溶胶生成室123及其中的空气溶胶以10~100Hz的振动频率施加振动。成膜部130具备:成膜腔室132,向蓝宝石基板121喷射空气溶胶;基板保持件134,配设于成膜腔室132的内部并对蓝宝石基板121进行固定;及X-Y载物台133,使基板保持件134在X轴-Y轴方向上移动。而且,成膜部130具备:喷射嘴136,在前端形成狭缝137,将空气溶胶向蓝宝石基板121喷射;及真空泵138,对成膜腔室132进行减压。

[0048] AD成膜条件如以下那样。即,载气设为Ar,使用形成有长边5mm×短边0.3mm的狭缝的陶瓷制的喷嘴。喷嘴的扫描条件为,以0.5mm/s的扫描速度,反复进行在与狭缝的长边垂直且前进的方向上移动55mm,在狭缝的长边方向上移动5mm、在与狭缝的长边垂直且返回的方向上移动55mm、在狭缝的长边方向且与初始位置相反的方向上移动5mm的扫描,将在狭缝

的长边方向上从初始位置移动了55mm的时间点,向与至此为止相反的方向进行扫描,返回至初始位置的循环设为1个循环,反复进行400个循环。在室温下的1个循环的成膜中,将搬运气体的设定压力调整为0.07MPa,将流量调整为9L/min,将腔室内压力调整为100Pa以下。如此形成的AD膜的厚度约为100 μm 。

[0049] 将形成有AD膜的蓝宝石基板从AD装置取出,在氮气氛围中以1680 $^{\circ}\text{C}$ 退火4小时。将如此得到的基板固定于陶瓷的平台,使用磨石将形成有AD膜的一侧的面磨削至#2000而使板面平坦。然后,通过使用了金刚石磨粒的研磨加工,使板面平滑化。将磨粒的尺寸从3 μm 至0.5 μm 分阶段地减小,同时提高了平坦性。使用切块机切断为 \square 4mm的尺寸后,通过使用了胶体二氧化硅的化学机械研磨(CMP)进行镜面精加工,得到复合基底基板。加工后的算术平均粗糙度Ra为0.1nm,磨削及研磨量为50 μm ,研磨完成后的复合基底基板的厚度为1.05mm。另外,将形成有AD膜的一侧的面称为“表面”。

[0050] 使用电子探针显微分析仪(FE-EPMA)(日本电子株式会社制,电子探针显微分析仪,JXA-8500F),以探针尺寸30 μm \times 30 μm 实施了复合基底基板表面的组成分析。FE-EPMA测定在加速电压15kV、照射电流50nA的测定条件下进行。其结果是,检测出Cr、O、Ti及Fe。检测出的元素的定量值(除O之外的原子的原子组成百分率)中,Cr为83.7at%,Ti为3.7at%,Fe为12.6at%。

[0051] 将如上述那样制作的复合基底基板以AD膜(α -Cr₂O₃固溶体基板)侧的面朝上的状态使用,除此以外以与实施例1同样的方法制作样品并进行了评价。生成于基底基板上的晶体膜的主相为 α -Ga₂O₃。各种评价结果如表1所示。

[0052] 【表1】

实施例	剥离 ¹⁾	α-Ga ₂ O ₃ 膜厚 [μm]	XRC半值宽度 [arcsec]		基底基板与α-Ga ₂ O ₃ 的晶体取向差[°]		元素含有量 [原子/cm ³]					
			(006)	(104)	(0001)	(10-10)	Li	Na	K	Cr	Ni	
1	OK	31	1230	1430	0.38	0.34	1.5E+15	9.8E+16	4.2E+16	5.4E+16	5.4E+16	9.4E+16
2	OK	25	1570	1890	0.25	0.20	4.7E+16	2.3E+15	4.5E+15	4.8E+16	4.8E+16	3.1E+15
3	OK	29	1097	1220	0.14	0.18	3.1E+15	5.6E+16	2.0E+15	1.2E+16	1.2E+16	2.6E+16
4	OK	14	98	324	0.08	0.13	1.4E+16	3.9E+17	7.2E+17	2.5E+15	2.5E+15	2.3E+16

1) “OK”表示剥离面积为10%以下，“NG”表示剥离面积比例超过10%。

[0053] [比较例1]

作为基底基板,使用□4mm的c面蓝宝石基板(无偏离角,表面CMP处理已完成),利

用雾化CVD法如以下那样制作 α - Ga_2O_3 晶体膜。作为原料溶液,使用乙酰丙酮镓浓度为0.08mol/L、以体积比计含有1.5%的36%盐酸的水溶液。通过使用超音波振子使该原料溶液以2.4MHz振动,由此使其雾化,通过氮气导入到成膜室。在成膜室中,预先在配设于内部的基座上配置基板,使室内升温至490℃。雾化后的原料溶液通过基底基板的表面处的CVD反应而层叠成膜状,因此进行60分钟这样的成膜,反复进行5次该成膜,使晶体膜层叠于基底基板上。生成于基底基板上的晶体膜的主相通过XRD而被确认为 α - Ga_2O_3 。在比较例1中,目视膜的50%以上剥离,在剥离部分的周边裂纹多发,因此在部分剥离未发生的部分的截面观察下测量出膜厚。各种评价结果如表2所示。

[0054] [比较例2]

作为基底基板,使用与实施例1同样的 α - Cr_2O_3 基板,通过雾化CVD法,与比较例1同样地制作 α - Ga_2O_3 晶体膜。不过,反复进行10次60分钟的成膜,共计600分钟。生成于基底基板上的晶体膜的主相通过XRD而被确认为 α - Ga_2O_3 。在比较例2中,目视膜的40%以上剥离,在剥离部分的周边裂纹多发。在部分剥离未发生的部分的截面观察下测量出膜厚。各种评价结果如表2所示。

[0055] 【表2】

比较例	剥离 ¹⁾	α -Ga ₂ O ₃ 膜厚 [μ m]	XRC半值宽度 ²⁾ [arcsec]		基底基板与 α -Ga ₂ O ₃ ²⁾ 的晶体取向差[°]	元素含有量 [原子/cm ³]							
			(006)	(104)		(0001)	(10-10)	Li	Na	K	Cr	Ni	
1	NG	5	-	-	-	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15
2	NG	7	-	-	-	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15	<1.0E+15

1) “OK”表示剥离面积比例为10%以下, “NG”表示剥离面积比例超过10%。

2) “-”表示未测定。

[0056] 如表2所示,在 α -Ga₂O₃晶体膜所含的碱金属元素各自的含有量全部小于 1.2×10^{15} 原子/cm³的比较例1及比较例2中,在 α -Ga₂O₃晶体膜与基底基板之间的宽的范围内发生

了剥离。另一方面,如表1所示,在碱金属元素的至少1种的含有量为 $1.2 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18}$ 原子/cm³的实施例1~4中, α -Ga₂O₃晶体膜与基底基板之间的剥离被抑制,剥离面积均为3%以下。而且,在实施例1~4中, α -Ga₂O₃晶体膜与基底基板的(0001)面及(10-10)面的晶体取向差均为0.4°以下, α -Ga₂O₃晶体膜的(006)面及(104)面的X射线摇摆曲线半值宽度均为2000arcsec以下。

[0057] 另外,在本说明书中表示数值范围的“~”被使用为将在其前后记载的数值作为下限值及上限值而包含的意思。

[0058] 本申请将2021年4月27日申请的日本国专利申请第2021-075004号作为优先权主张的基础,通过引用将其全部内容并入于本说明书中。

工业实用性

[0059] 本发明能够利用于例如功率半导体用材料等。

附图标记说明

[0060] 10耐压容器、11容器主体、12盖子、12a突起、14含有Ga离子的水溶液、16夹具、20水热合成系统、22电气炉壳体、24加热器、26炉内温度测定用热电偶、28耐压容器用热电偶、30配管、30a一端、30b另一端、32压力计、34安全阀、36压力调整阀、40冷却水槽、50复合基板、52基底基板、52a形成面、54 α -Ga₂O₃晶体膜、55 α -Ga₂O₃晶体、120AD装置、121蓝宝石基板、122空气溶胶生成部、123空气溶胶生成室、124原料供给管、125激振器、130成膜部、132成膜腔室、133X-Y载物台、134基板保持件、136喷射嘴、137狭缝、138真空泵。

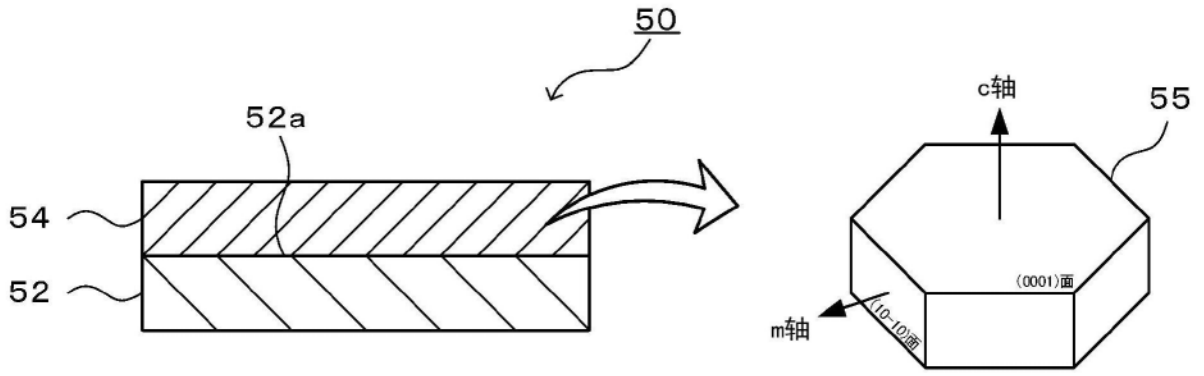


图1

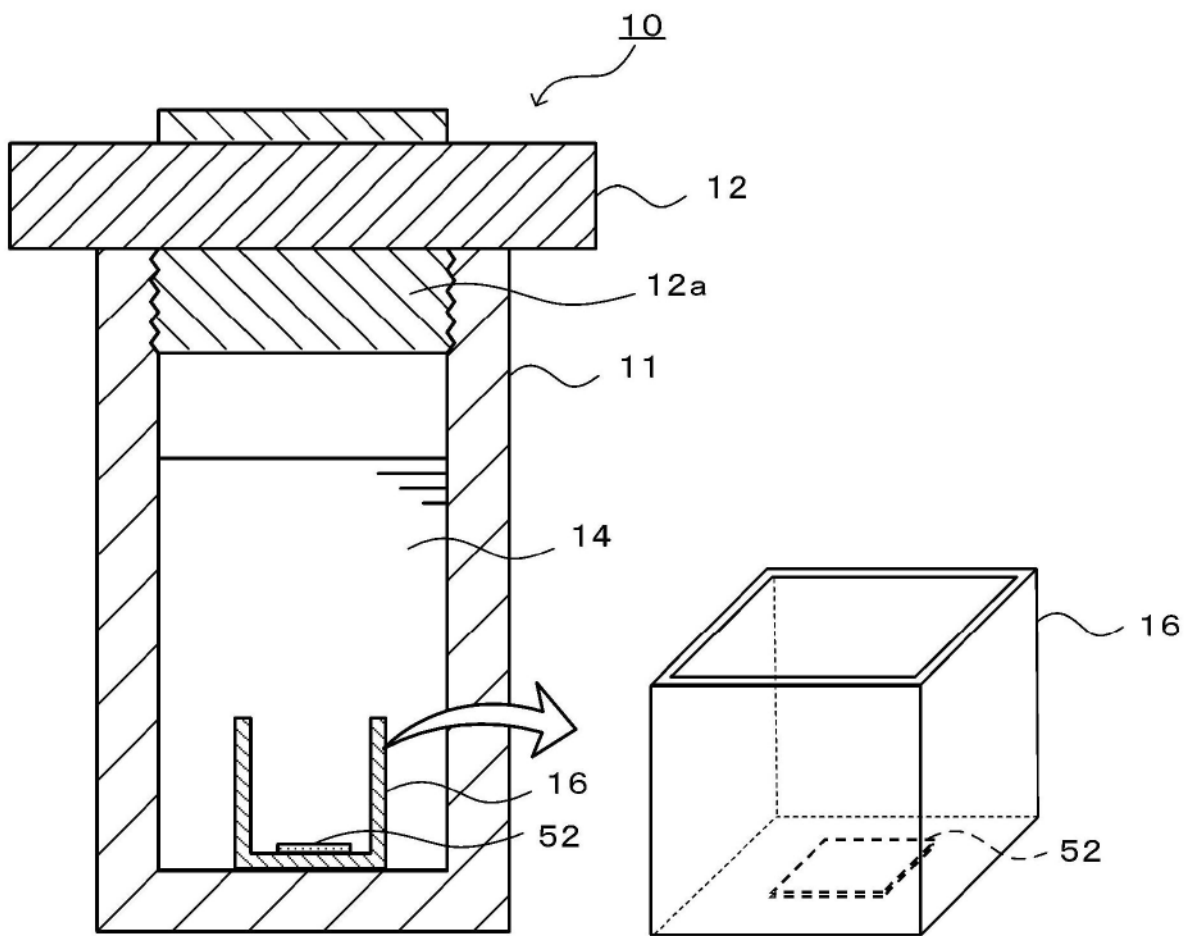


图2

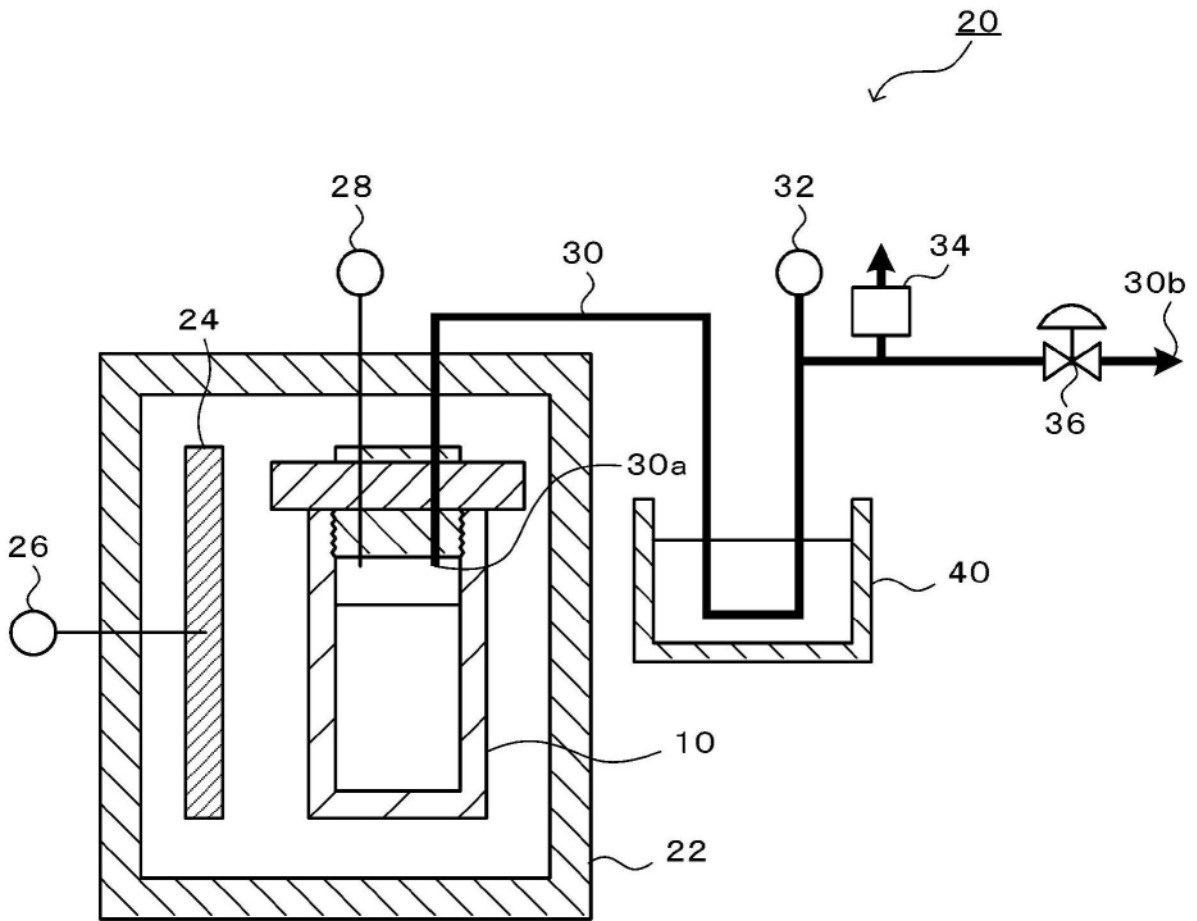


图3

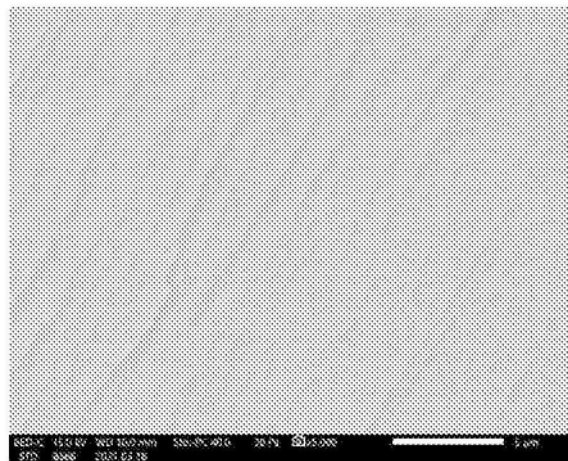


图4

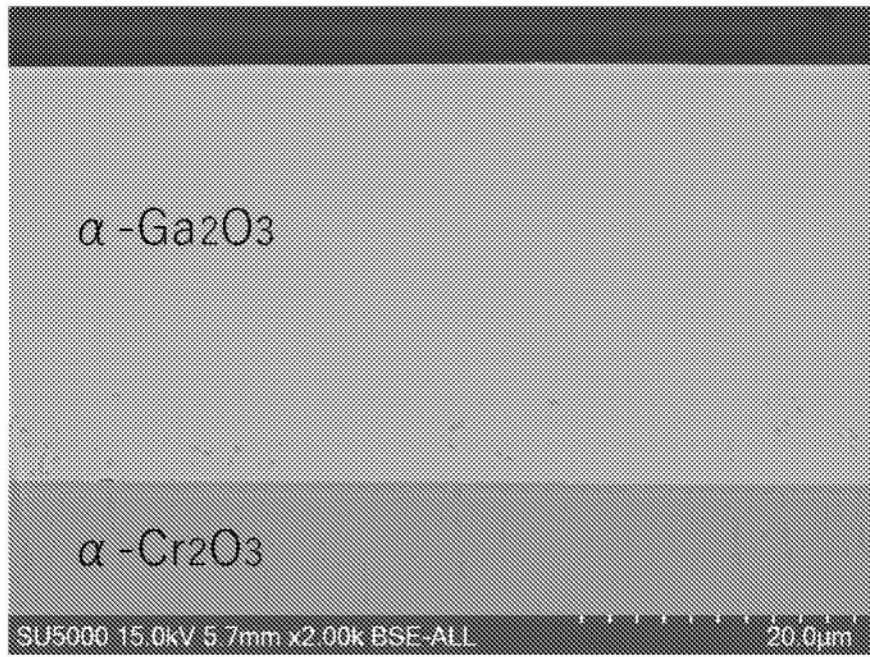


图5

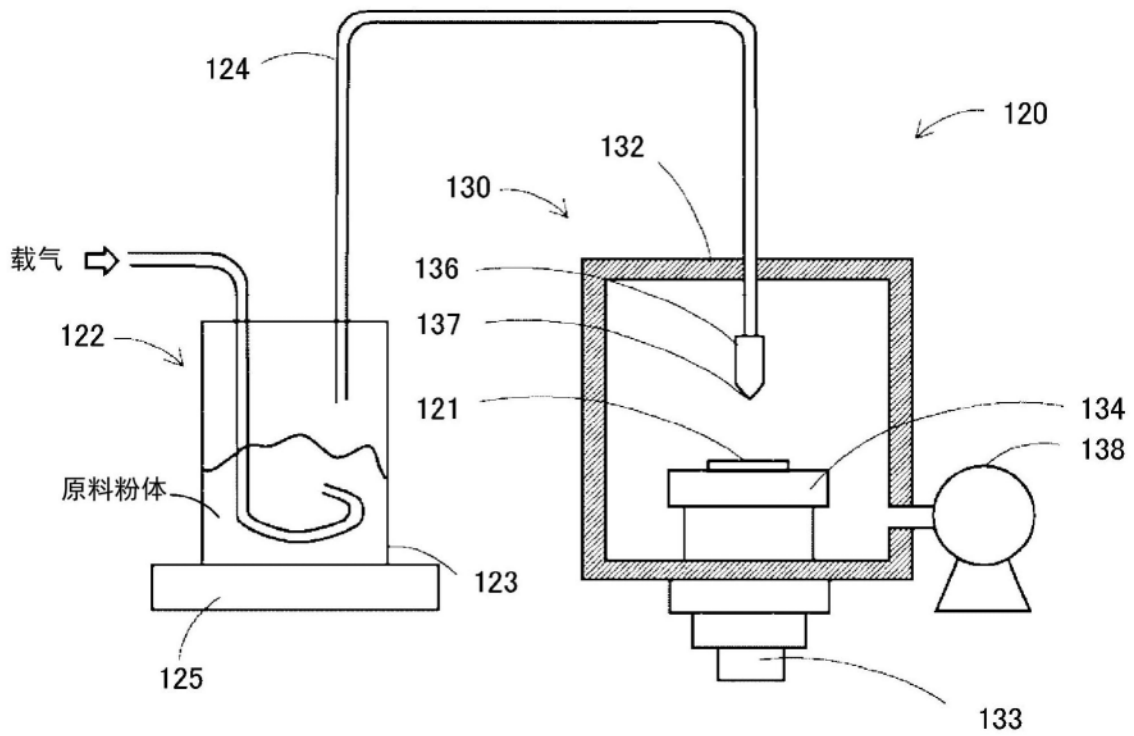


图6