

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

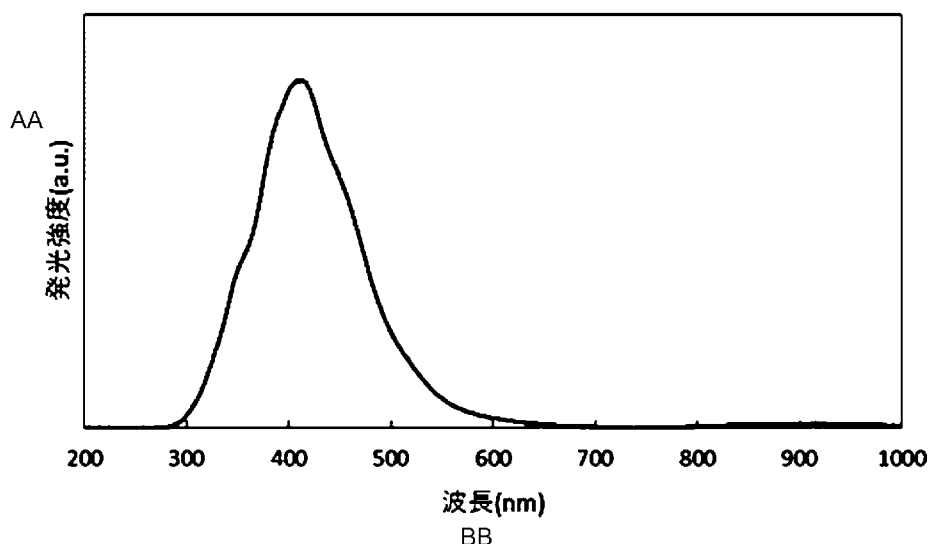
WO 2021/186779 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/16 (2006.01) H01L 21/365 (2006.01)
C30B 25/14 (2006.01) H01L 21/368 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/039456
- (22) 国際出願日: 2020年10月20日(20.10.2020)
- (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 2020-046828 2020年3月17日(17.03.2020) JP
- (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: 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). 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). 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).
- (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,

(54) Title: SEMICONDUCTOR FILM

(54) 発明の名称: 半導体膜

[図3]



AA Light emission intensity
BB Wavelength

(57) **Abstract:** Provided is an α -Ga₂O₃-based semiconductor film which can be manufactured in a larger area and a large thickness without taking an effort in the preparation of a base substrate for film formation use and which rarely undergoes cracking. The semiconductor film has a corundum-type crystal structure composed of α -Ga₂O₃, in which, in a cathodoluminescence (CL) spectrum measured at 25 °C, the integrated value A of the light emission intensities at 320 to 340 nm and the integrated value B of the light emission intensities at 400 to 420 nm satisfy the following relationship: $B/(A+B) > 0.15$.

[続葉有]



WO 2021/186779 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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))

(57) 要約: 成膜用下地基板の用意に手間をかけずとも大面積で厚くかつクラックが低減された α -Ga₂O₃系半導体膜が提供される。この半導体膜は、 α -Ga₂O₃で構成されるコランダム型結晶構造を有し、25℃で測定したカソードルミネッセンス (CL) スペクトルにおいて、320~340 nmの発光強度の積分値A、及び400~420 nmの発光強度の積分値Bが、 $B / (A + B) > 0.15$ の関係を満たす。

明 細 書

発明の名称：半導体膜

技術分野

[0001] 本発明は、 α -Ga₂O₃系半導体膜に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、酸化ガリウム（Ga₂O₃）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、準安定相である α -Ga₂O₃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 α -Ga₂O₃膜を成膜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 α -Ga₂O₃膜を、p型半導体層として六方晶の結晶構造を有する α -Rh₂O₃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、異種基板上に α -Ga₂O₃膜を結晶成長させる際に、クラックが生じるという問題がある。 α -Ga₂O₃と異種コランダム材料との混晶であるInAlGaO系の半導体膜を成膜する際も、通常、異種基板上に結晶成長を行うため、エピタキシャル膜にクラックが入る等の問題が生じている。この問題に対処する技術として、特許文献3（特開2016-100592号公報）では、クラックの少ない α -Ga₂O₃膜を作製することが開示さ

れている。また、特許文献4（特開2016-100593号公報）には、エピタキシャル膜の成膜時にボイドを含ませることにより、クラックが低減された α -Ga₂O₃膜を作製することが開示されている。

[0005] さらに、特許文献5（特開2018-2544号公報）には、2層以上の酸化物層が形成されている成膜用下地基板を用いることで、大面積で実質的にクラックを含まない結晶性酸化物半導体膜を得た例が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 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2016-100592号公報
特許文献4：特開2016-100593号公報
特許文献5：特開2018-2544号公報
特許文献6：特開2016-155963号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Xing Lu, Leidang Zhou, Liang Chen, Xiaoping Ouyang, Huili Tang, Bo Liu, and Jun Xu, "X-ray Detection Performance of Vertical Schottky Photodiodes Based on a Bulk β -Ga₂O₃ Substrate Grown by an EFG Method," ECS Journal of Solid State Science and Technology, 8 (7) Q3046-Q3049 (2019)

非特許文献2：金子健太郎「コランダム構造酸化ガリウム系混晶薄膜の成長と物性」、京都大学、発行日：2013年3月25日（許諾条件により要旨・本文は2014年1月31日に公開）、URL：<https://doi.org/10.14989/doctor.k17573>

非特許文献3：藤田静雄、大島孝仁及び金子健太郎、「酸化ガリウム半導体の表面制御と高品質単結晶薄膜の作製」、表面科学Vol.31, No.12, pp.643-650, 2010

非特許文献4：四戸孝、「ミストCVD法による各種薄膜形成技術」、THE

CHEMICAL TIMES、通巻254号、8～11頁、2019年
発明の概要

- [0008] しかしながら、特許文献3及び4に記載されるようなクラックを低減する手法によっては、大面積にわたってクラックを実質的に含まない $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜を得ることが難しく、特に $3\mu\text{m}$ 以上の厚膜とした場合には、クラックが十分に低減された半導体膜を得ることができていなかった。これに対して、特許文献5には、上述のとおり大面積で実質的にクラックを含まない結晶性酸化物半導体膜が開示されている。しかし、下地基板上に複数の層を形成する必要がある、作業が煩雑でコスト的にも不利となる。そのため、成膜用下地基板の用意に手間をかけず（例えば下地基板としてサファイア基板を用いる）、大面積で膜厚を大きくした場合においてもクラックが生じにくい $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜が望まれている。
- [0009] 本発明者らは、今般、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜について、カソードルミネッセンススペクトル（以下、CLスペクトルということがある）における特定範囲の波長での発光強度を制御することにより、成膜用下地基板の用意に手間をかけずとも大面積で厚くかつクラックが生じにくい膜が得られることを知見した。
- [0010] したがって、本発明の目的は、成膜用下地基板の用意に手間をかけずとも大面積で厚くかつクラックが低減された $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜を提供することにある。
- [0011] 本発明の一態様によれば、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ で構成されるコランダム型結晶構造を有する半導体膜であって、
25℃で測定したカソードルミネッセンス（CL）スペクトルにおいて、
320～340nmの発光強度の積分値A、及び400～420nmの発光強度の積分値Bが、 $B/(A+B) > 0.15$ の関係を満たす、半導体膜が提供される。
- [0012] 本発明の別の態様によれば、サファイア基板と、前記サファイア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

[0013] [図1] α -Ga₂O₃と β -Ga₂O₃の結晶構造を示す模式図である。

[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] 例4で得られた α -Ga₂O₃系半導体膜のCLスペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 半導体膜

本発明の半導体膜は、 α -Ga₂O₃で構成されるコランダム型結晶構造を有する。 α -Ga₂O₃は、三方晶系の結晶群に属し、コランダム型結晶構造をとる。また、この半導体膜は、25℃で測定したCLスペクトルにおいて、320～340nmの発光強度の積分値A、及び400～420nmの発光強度の積分値Bが、 $B/(A+B) > 0.15$ の関係を満たす。このように α -Ga₂O₃系半導体膜について、CLスペクトルにおける特定範囲の波長での発光強度を制御することにより、成膜用下地基板の用意に手間をかけずとも大面積で厚くかつクラックが生じにくい膜が得られる。前述したように、従来技術においては、大面積で厚くクラックが少ない半導体膜を得ることは困難であり、また、このような半導体膜を得ようとする場合は下地基板上に複数の層を形成する必要がある、作業が煩雑でコスト的にも不利であった。この点、本発明の半導体膜によればこれらの問題を好都合に解消することができる。

[0015] CLスペクトルの発光強度を測定して積分値A及びBを算出する方法は特に限定されないが、例えば以下のとおりである。

1) まず、各波長において、半導体膜表面の5 μ m×5 μ mの領域でCLスペクトルの発光強度を10視野測定し、得られた発光強度を算術平均する。このときの10視野分の発光強度の算術平均値は、5 μ m×5 μ mの領域をスキャンしてエリア分析して算出してもよいし、5 μ m×5 μ mの領域の中である間隔ごとに点分析し得られた全点のCLスペクトルの発光強度を算術平均して算出してもよい。このようにして、各波長における、それぞれ

のCLスペクトルの発光強度 X を算出する。

2) そして、得られた各波長における発光強度 X のうち、 $320\sim340\text{ nm}$ の波長における発光強度 X を全て足し合わせたものを積分値 A とする。例えば、発光強度 X が、 0.41 nm の波長毎にデータ出力された場合（すなわち、 320.00 nm 、 320.41 nm 、 320.82 nm 、といった波長毎にデータ入力された場合）、 320 nm 以上 340 nm 未満の各波長における発光強度 X を合計したものを積分値 A とする（すなわち、積分値 A に 320.00 nm の発光強度は含まれるが、 340.00 nm の発光強度は含まれない）。

3) $400\sim420\text{ nm}$ の波長においても上記2)と同様にして、 400 nm 以上 420 nm 未満の各波長における発光強度 X を合計したものを積分値 B とする。なお、 $320\sim340\text{ nm}$ のピークと $400\sim420\text{ nm}$ のピークとの関係性は特に限定されない。例えば、それぞれのピークが明確に分離できてもよく、ショルダーピークになっていてもよく、分離できなくてもよい。このようにCLスペクトル測定により現れるピーク全体の形状は特に限定されず、 $320\sim340\text{ nm}$ のピークと $400\sim420\text{ nm}$ のピークから積分値 A 及び B を求めることができればよい。

このようにして、積分値 A 及び B を算出することが考えられる。

[0016] このように、本発明の半導体膜には、CLスペクトル測定において $320\sim340\text{ nm}$ のピークと $400\sim420\text{ nm}$ のピークとが現れうる。この点、従来より、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のCLスペクトルを測定すると $320\sim340\text{ nm}$ 付近にピークが現れることが知られている（例えば特許文献6を参照）。一方、本発明の半導体膜では、 $400\sim420\text{ nm}$ にもピークが現れ、 $320\sim340\text{ nm}$ の発光強度に対して $400\sim420\text{ nm}$ の発光強度が大きくなるにつれてクラックが低減される。

[0017] 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。本発明の $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜の他にも、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のCLスペクトルを測定した例がある。例えば、非特許文献1では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

のCLスペクトルを測定すると370～415 nm付近にピークが現れることが開示されている。しかし、 α -Ga₂O₃と β -Ga₂O₃は、双方の結晶構造が全く異なり全く別の材料といえるため、得られるCLスペクトルの傾向も異なる。また、クラックが低減されるという観点において、好ましい β -Ga₂O₃のCLスペクトルのピーク位置や発光強度も不明である。以下、 α -Ga₂O₃と β -Ga₂O₃が全く異なる材料であることを具体的に説明する。

1) 図1に示されるように、 β -Ga₂O₃の結晶構造は単斜晶系 β ガリア構造であるのに対して、 α -Ga₂O₃の結晶構造はコランダム構造である（例えば非特許文献2を参照）。また、結晶の配位数は α -Ga₂O₃が6配位であるのに対し、 β -Ga₂O₃では4配位と6配位が混在している。さらに、 α -Ga₂O₃ではへき開面は存在しないが、 β -Ga₂O₃ではへき開面が（100）面と（001）面の2つ存在する（例えば非特許文献3を参照）。

2) α -Ga₂O₃と β -Ga₂O₃は物性が異なる。光学バンドギャップは α -Ga₂O₃では5.3 eVであるのに対して、 β -Ga₂O₃では4.9 eVである（例えば非特許文献2を参照）。また、パワーデバイスにどの程度適しているかを示す基本性能指標であるバリガ性能指数は α -Ga₂O₃が6726（ $\epsilon\mu E_0^3$ ）であるのに対し、 β -Ga₂O₃では2307（ $\epsilon\mu E_0^3$ ）である（例えば非特許文献4を参照）。

3) α -Ga₂O₃と β -Ga₂O₃は製造方法が異なる。 α -Ga₂O₃の単結晶バルクの製造方法は一般的には知られていないが、 β -Ga₂O₃の単結晶バルクの製造方法は融液成長法であることが知られており、その中でもEFG（Edge-defined Film-fed Growth）法が著名である。

このように、 α -Ga₂O₃と β -Ga₂O₃は全く異なる材料である。

[0018] 本発明の半導体膜は、積分値A及び積分値Bが、 $B/(A+B) > 0.15$ の関係を満たす。また、好ましくは $B/(A+B) > 0.50$ 、より好ましくは $B/(A+B) > 0.70$ の関係を満たす。こうすることで、大面積

で厚くかつクラックが低減された半導体膜を効果的に得ることができる。 $B/(A+B)$ の値が大きいほどクラックが低減された半導体膜となるため、 $B/(A+B)$ の値の上限は特に限定されないが、典型的には $B/(A+B)$ は0.90未満である。これは、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜をCLスペクトル測定すると、320～340 nm付近及び400～420 nm付近のいずれにおいても少なからず発光するためである。そこで、本発明の半導体膜のように、400～420 nmの発光強度を大きくすることにより、成膜用下地基板の用意に手間をかけずとも大面積で厚くかつクラックが低減された半導体膜とすることができる。

[0019] 本発明の半導体膜の面積は10.0～729.7 cm²であるのが好ましく、より好ましくは19.6～729.7 cm²、さらに好ましくは30.0～729.7 cm²である。このような大面積の半導体膜では、従来クラックを少なくすることは困難であったところ、本発明の半導体膜によれば、成膜用下地基板の用意に手間をかけずともクラックを低減することができる。また、半導体膜は円形状でありうる。その場合、半導体膜は直径3.6～30.5 cmであるのが好ましく、より好ましくは直径5.0～30.5 cm、さらに好ましくは直径6.0～30.5 cm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、円形の一部が切り欠かれた形状であってもよい。この場合、半導体膜の直径は、切り欠き部分が無いものと仮定した場合に想定される円形状に基づいて決定すればよい。

[0020] 本発明の半導体膜の厚さは1 μm以上であるのが好ましく、より好ましくは3 μm以上、さらに好ましくは7 μm以上である。このような厚い半導体膜では、従来クラックを少なくすることは困難であったところ、本発明の半導体膜によれば、成膜用下地基板の用意に手間をかけずともクラックを低減することができる。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1000 μm以下、700 μm以下又は500 μm以下である。

[0021] 本発明のドーパントとして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。

[0022] 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、 $25 \sim 400^\circ\text{C}$ での熱膨張率が $6 \sim 13 \text{ ppm/K}$ 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。

[0023] 複合材料

本発明の好ましい態様によれば、サファイア基板と、サファイア基板上に形成された本発明の半導体膜とを備えた複合材料が提供される。下地基板としてサファイア基板を用いることにより、成膜用下地基板の用意に手間をかけることがない。加えて、サファイア基板上に本発明の半導体膜を形成することにより、大面積で厚くかつクラックが低減された半導体膜を備えた複合材料が得られる。

[0024] 半導体膜の製造方法

本発明の半導体膜は、成膜用下地基板の用意に手間をかけずとも大面積で

厚くかつクラックが低減されたものを得られる限り、その製法は特に限定されるものではない。以下に、本発明の半導体膜の製造方法を、（１）下地基板の準備、（２）成膜、（３）表面処理、並びに（４）再成膜及び再表面処理の順に説明する。

[0025] （１）下地基板の準備

まず、下地基板としてサファイア基板を用意する。このようにサファイア基板自体を成膜用下地基板として用いることで、成膜用下地基板の用意に手間をかけることなく半導体膜を形成することができる。用いるサファイア基板は、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* 軸配向させた半導体膜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。

[0026] （２）成膜

次に、下地基板上に $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜を形成する。半導体膜の形成手法としては、大面積で厚くかつクラックが低減された半導体膜が得られる限り、公知の手法が採用可能である。しかしながら、各種 CVD 法、HVPE 法、MBE 法、PLD 法及びスパッタリング法等の気相成膜法、水熱法等の液相成膜法のいずれかが好ましい。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。これらの中では、ミスト CVD 法、水熱法、又は HVPE 法がより好ましい。ミスト CVD 法について以下に説明する。

[0027] 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40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42と、ミストMを基板56に吹き付けて熱分解及び化学反応を経て半導体膜58を形成する成膜室50とを有する。ミスト発生室42は、キャリアガスGが導入されるキャリアガス導入口44と、ミスト発生室42内に設けられる超音波振動子46と、ミスト発生室42内で発生したミストMを成膜室50に搬送するダクト48とを備えている。ミスト発生室42内には原料溶液Lが収容される。超音波振動子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。

[0028] ミストCVD法に用いる原料溶液Lとしては、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 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を溶媒に溶解させたものが挙げられる。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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] (3) 表面処理

成膜して得られた複合材料60に、表面処理を行う。この表面処理に用いられる方法としては、アニール処理、イオンビーム処理、又は酸素プラズマアッシングが好ましく、アニール処理がより好ましい。さらに、アニール処理としては、昇温速度が速いRTA (rapid thermal anneal) 処理が好ましい。

[0032] アニール処理の昇温速度は10℃/s以上が好ましく、30℃/s以上がより好ましい。昇温速度の上限は特に限定されないが、典型的には200℃/s以下であり、より典型的には150℃/s以下である。

[0033] アニール処理において、保持時間は5～600秒間であるのが好ましく、10～300秒間であるのがより好ましい。

[0034] アニール処理温度は300℃～650℃が好ましく、350℃～600℃がより好ましい。

[0035] アニール処理の雰囲気は大気下、窒素下、真空下、不活性ガス下、又は還元ガス下であるのが好ましく、窒素下、真空下又は不活性ガス下であるのがより好ましい。

[0036] (4) 再成膜及び再表面処理

アニール処理して得られた複合材料60に、さらに上記(2)の成膜及び上記(3)の表面処理を繰り返し行う。成膜及び表面処理を行う合計回数としては、2回以上が好ましく、10回以上がより好ましく、20回以上がさらに好ましい。このように成膜及び表面処理を行う合計回数を多くすることで、得られる半導体膜のCLスペクトルにおいて、400～420nmの発

光強度を320～340nmの発光強度よりも相対的に大きくすることができる。すなわち、クラックがより低減された（クラック抑制効果を十分に得られた）半導体膜を得ることができる。成膜及び表面処理を行う合計回数の上限は特に限定されないが、典型的には100回以下であり、より典型的には80回以下である。

[0037] 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℃での熱膨張率が6～13ppm/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。

[0038] 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、各種CVD法、HVPE法、MBE法、PLD法及びスパッタリング法等の気相成膜法、水熱法等の液相成膜法が挙げられ、ミストCVD法、水熱法、又はHVPE法がより好ましい。

実施例

[0039] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0040] 例 1

(1) ミストCVD法による α -Ga₂O₃系半導体膜の作製

(1 a) 下地基板の準備

下地基板として、厚さ1.3mmで直径15.24cm(6インチ)のc面サファイア基板(オフ角0°)を準備した。

[0041] (1 b) 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90mmol/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。

[0042] (1 c) 成膜準備

図2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(1 b)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15.24cm(6インチ)のc面サファイア基板をステージ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440℃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1.5L/minに調節した。

[0043] (1 d) 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(具体的にはサファイア基板)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25分にわたって形成した。こうして、基板

56及びその上に形成された半導体膜58で構成される複合材料60を得た。

[0044] (1e) 表面処理

成膜して得られた複合材料60に、窒素雰囲気にて昇温速度50℃/sで室温(25℃)から550℃まで昇温し、30秒間保持することにより、RTA(rapid thermal anneal)処理を行った。

[0045] (1f) 再成膜及び再表面処理

上記(1c)において、基板56として上記(1e)で表面処理した複合材料60を用いたこと以外は同様にして、上記(1d)及び上記(1e)のサイクルを13回繰り返した。すなわち、上記(1d)の成膜及び上記(1e)の表面処理を合計で14回行ったことになる。こうして、クラックが低減された α -Ga₂O₃系半導体膜58を備えた複合材料60を得た。この半導体膜の直径は15.24cmであり、面積は182.4cm²であった。これを後述のとおり評価した。

[0046] (2) 評価

(2a) 表面EDX

上記(1f)で得られた半導体膜58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、この半導体膜58はGa酸化物で構成されることが分かった。

[0047] (2b) 断面SEM

上記(1f)で得られた半導体膜58の断面試験片を切出し、走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-IT500LA)を用いて断面SEM観察を行った。得られたSEM像からGa酸化物の厚さを測定したところ、7.1μmであった。

[0048] (2c) 表面EBSD

上記(1f)で得られた半導体膜58において、電子線後方散乱回折装置(EBSD)(オックスフォード・インストルメンツ社製Nordlys

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 $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ の視野で実施した。このEBSD測定の諸条件は以下のとおりとした。

[0049] <EBSD測定条件>

- ・加速電圧：15kV
- ・スポット強度：70
- ・ワーキングディスタンス：22.5mm
- ・ステップサイズ：0.5 μm
- ・試料傾斜角：70°
- ・測定プログラム：Aztec(version 3.3)

[0050] 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軸配向するとともに、面内方向にも配向した二軸配向のコランダム型結晶構造を有することが分かった。これらの結果から、上記(1f)で得られた半導体膜58は $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ で構成されるコランダム型結晶構造の配向膜であることが確認された。

[0051] (2d) 平面CL強度マッピング測定

上記(1f)で得られた半導体膜58について、CL分光装置(分光器：堀場製作所製iHR-320、SEM：日本電子製ショットキーエMISSION型SEM JSM-7100F/TTL S)にて、平面CL強度マッピング測定を $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の視野で10視野実施した。この平面CL強度マッピング測定の諸条件は以下のとおりとした。

[0052] <平面CL強度マッピング測定条件>

- ・検出器：CCD(Jobin Yvon)
- ・分光器の回折格子：100gr/mm、ブレイズ波長450nm
- ・CL像画素数：51 $\times$ 51
- ・CLスペクトル積算時間：10ms $\times$ 1
- ・測定温度：室温(25℃)

- ・照射電流：4.8 nA
- ・加速電圧：10 kV
- ・W. D. : 10.3 mm
- ・SEM像画素数：250×250

[0053] 得られた全CL像測定点の発光強度を算術平均し、320～340 nmの波長の発光強度の積分値A、及び400～420 nmの波長の発光強度の積分値Bを求めた。そして、 $B / (A + B)$ の値を算出した。結果は表1に示されるとおりであった。

[0054] (2e) クラック評価

工業用顕微鏡（ニコン製ECLIPSE LV150N）を用いて、接眼レンズを10倍、対物レンズを5倍とし、偏光・微分干渉モードにて膜表面全体を観察し、クラックが確認された場合は対物レンズを10倍に変更し、画像を取得した。そして、長さ50 μ m以上のクラックのみ、クラックとしてカウントした。また、あるクラックから別のクラックまでの距離が500 μ m以下の場合是一个のクラックとみなした。結果は表1に示されるとおりであった。

[0055] 例2

上記(1d)の成膜時間を15分とし、上記(1f)において成膜と表面処理のサイクルを23回繰り返した（すなわち、成膜と表面処理のサイクルを合計24回行った）こと以外は例1と同様にして成膜及び各種評価を行った。表面EDX及び表面EBSDの結果より、得られた半導体膜は α -Ga₂O₃で構成されるコランダム型結晶構造の配向膜であることが確認された。その他の結果は、表1に示されるとおりであった。

[0056] 例3

上記(1d)の成膜時間を10分とし、上記(1f)において成膜と表面処理のサイクルを34回繰り返した（すなわち、成膜と表面処理のサイクルを合計35回行った）こと以外は例1と同様にして成膜及び各種評価を行った。表面EDX及び表面EBSDの結果より、得られた半導体膜は α -Ga₂

O_3 で構成されるコランダム型結晶構造の配向膜であることが確認された。その他の結果は、表 1 に示されるとおりであった。

[0057] 例 4

上記（1 d）の成膜時間を 5 分とし、上記（1 f）において成膜と表面処理のサイクルを 69 回繰り返した（すなわち、成膜と表面処理のサイクルを合計 70 回行った）こと以外は例 1 と同様にして成膜及び各種評価を行った。表面 EDX 及び表面 EBSD の結果より、得られた半導体膜は $\alpha-Ga_2O_3$ で構成されるコランダム型結晶構造の配向膜であることが確認された。その他の結果は、表 1 に示されるとおりであった。

[0058] 例 5

上記（1 e）において窒素雰囲気との代わりにヘリウム雰囲気としたこと以外は例 4 と同様にして成膜及び各種評価を行った。表面 EDX 及び表面 EBSD の結果より、得られた半導体膜は $\alpha-Ga_2O_3$ で構成されるコランダム型結晶構造の配向膜であることが確認された。その他の結果は、表 1 に示されるとおりであった。

[0059] 例 6（比較）

上記（1 d）の成膜時間を 360 分とし、上記（1 e）の表面処理及び上記（1 f）の再成膜及び再表面処理を行わないこと以外は例 1 と同様にして成膜及び各種評価を行った。表面 EDX 及び表面 EBSD の結果より、得られた半導体膜は $\alpha-Ga_2O_3$ で構成されるコランダム型結晶構造の配向膜であることが確認された。その他の結果は、表 1 に示されるとおりであった。

[0060] [表 1]

表 1

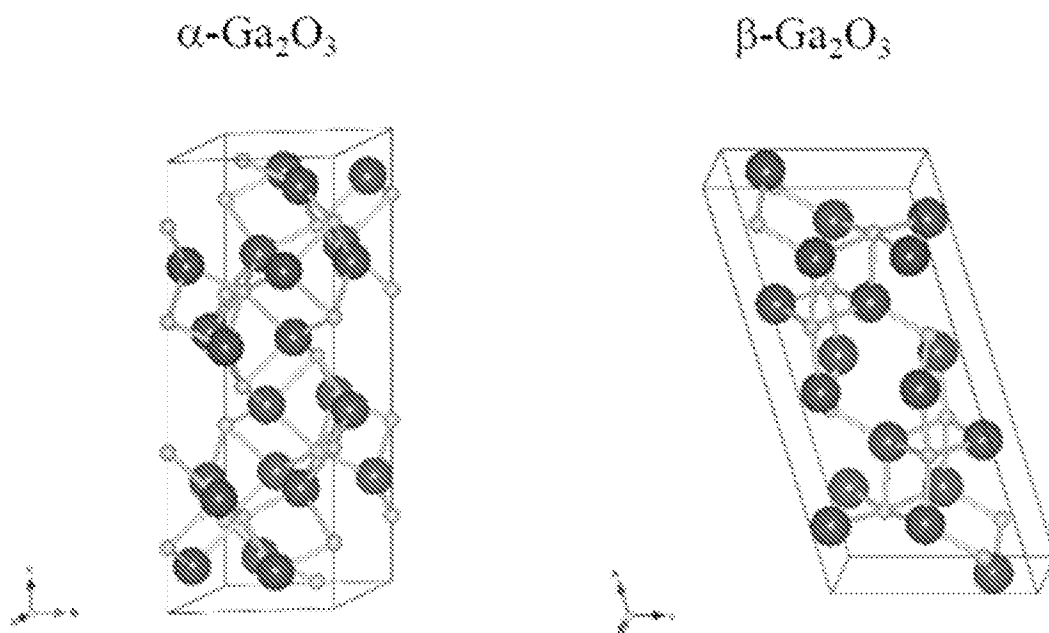
	B/(A+B)	クラック数	成膜及び表面処理の 合計サイクル数	膜厚 (μm)	面積 (cm^2)
例 1	0.15	12	14	7.1	182.4
例 2	0.51	5	24	7.3	182.4
例 3	0.71	なし	35	7.2	182.4
例 4	0.81	なし	70	7.5	182.4
例 5	0.82	なし	70	7.4	182.4
例 6*	0.11	100 以上	0	7.3	182.4

*は比較例を示す。

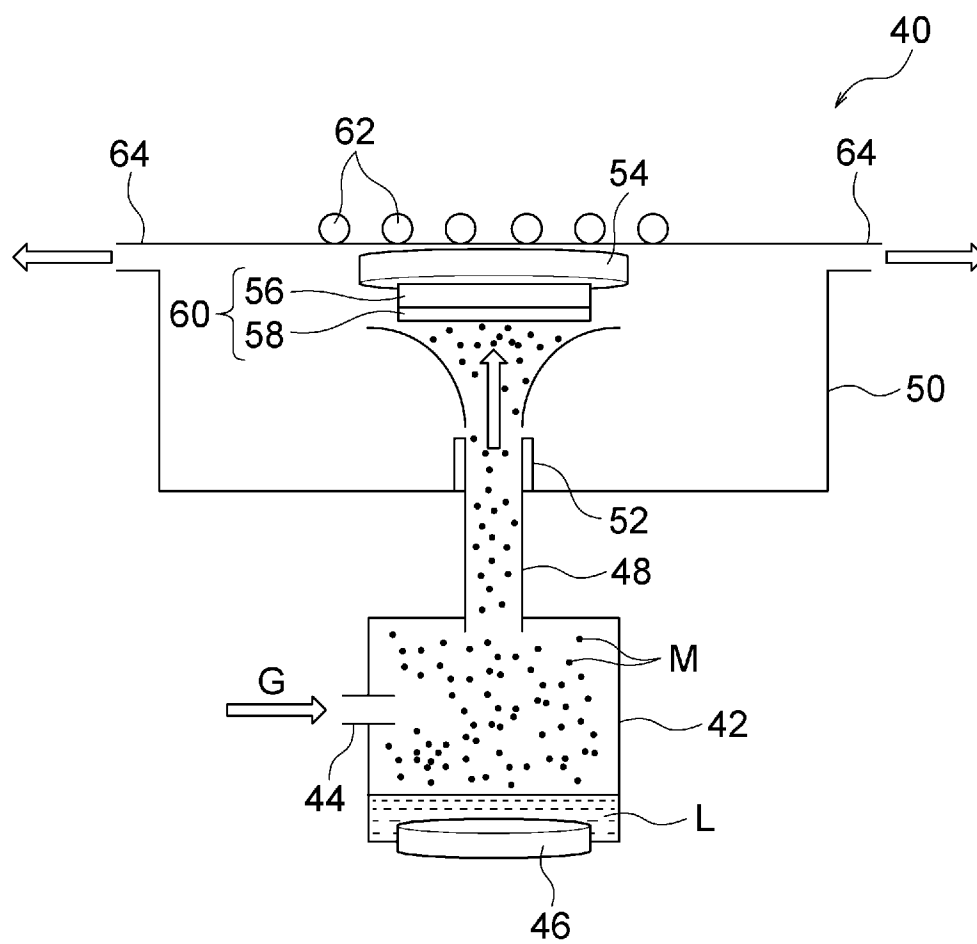
請求の範囲

- [請求項1] α -Ga₂O₃で構成されるコランダム型結晶構造を有する半導体膜であって、
- 25℃で測定したカソードルミネッセンス（CL）スペクトルにおいて、320～340nmの発光強度の積分値A、及び400～420nmの発光強度の積分値Bが、 $B / (A + B) > 0.15$ の関係を満たす、半導体膜。
- [請求項2] 前記積分値A及び前記積分値Bが、 $B / (A + B) > 0.50$ の関係を満たす、請求項1に記載の半導体膜。
- [請求項3] 前記積分値A及び前記積分値Bが、 $B / (A + B) > 0.70$ の関係を満たす、請求項1に記載の半導体膜。
- [請求項4] 前記半導体膜の面積が、10.0～729.7cm²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] サファイア基板と、前記サファイア基板上に形成された請求項1～4のいずれか一項に記載の半導体膜とを備えた、複合材料。

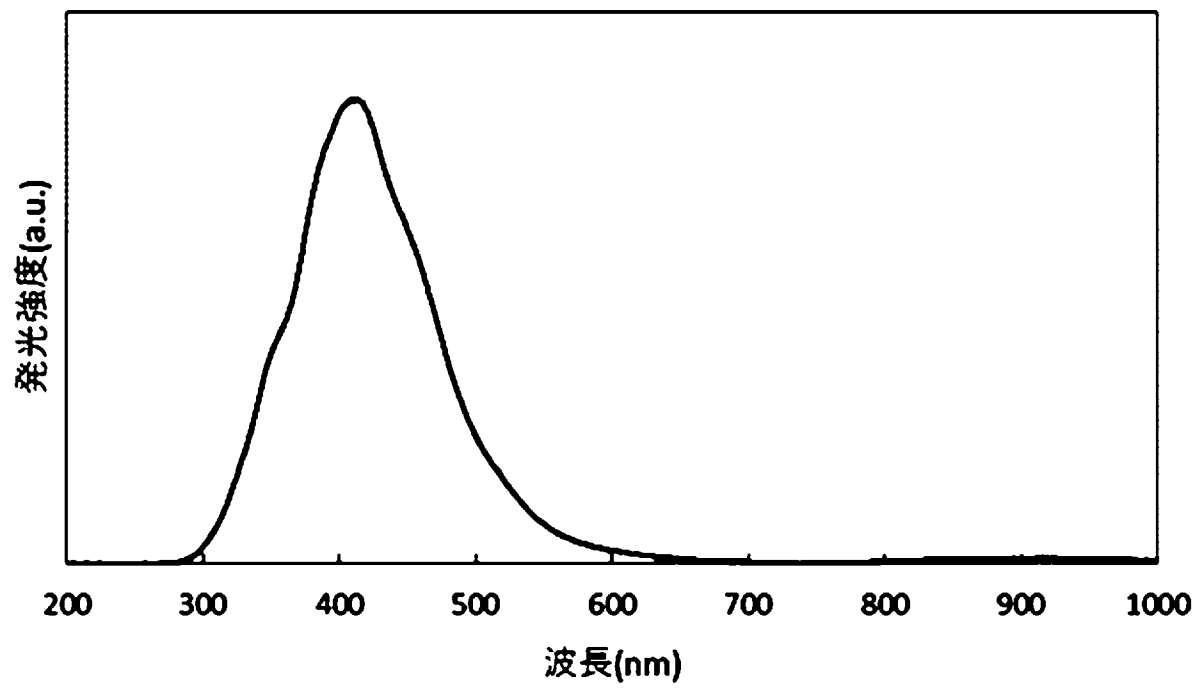
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/039456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C30B29/16 (2006.01) i, C30B25/14 (2006.01) i, H01L21/365 (2006.01) i, H01L21/368 (2006.01) i

FI: C30B29/16, C30B25/14, H01L21/365, H01L21/368Z

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. C30B29/16, C30B25/14, H01L21/365, H01L21/368

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHAPENKOV, S. et al., Halide vapor phase epitaxy α - and ϵ -Ga ₂ O ₃ epitaxial films grown on patterned sapphire substrates, Phys. Status Solidi A, 05 March 2020, vol.217, 1900892, 1-6, DOI:10.1002/pssa.201900892, pp. 1, 2, 4, fig. 5(a)	1-5
X	JP 2018-002544 A (FLOSFIA INC.) 11 January 2018 (2018-01-11), paragraphs [0004], [0015], [0058]-[0062]	1-5
A	JP 2018-093207 A (FLOSFIA INC.) 14 June 2018 (2018-06-14), entire text, all drawings, particularly, paragraphs [0031]-[0036]	1-5

☐	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 01 December 2020	Date of mailing of the international search report 28 December 2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/039456

JP 2018-002544 A	11 January 2018	(Family: none)
JP 2018-093207 A	14 June 2018	US 2017/0200790 A1 entire text, all drawings, particularly, paragraphs [0077]-[0083] US 2020/0144376 A1 WO 2016/013554 A1 EP 3174101 A1 KR 10-2017-0005120 A CN 106415845 A KR 10-2018-0118823 A CN 108899359 A KR 10-2019-0103496 A CN 110676303 A CN 110684960 A CN 110777359 A CN 110797396 A CN 110804728 A CN 110828536 A CN 110828537 A CN 110828551 A CN 110828552 A CN 110828553 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C30B 29/16(2006.01)i; C30B 25/14(2006.01)i; H01L 21/365(2006.01)i; H01L 21/368(2006.01)i FI: C30B29/16; C30B25/14; H01L21/365; H01L21/368 Z										
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）） C30B29/16; C30B25/14; H01L21/365; H01L21/368 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
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	SHAPENKOV, Sevastian et al., Halide Vapor Phase Epitaxy α - and ϵ -Ga203 Epitaxial Films Grown on Patterned Sapphire Substrates, Phys. Status Solidi A, 2020.03.05, Vol.217, 1900892, 1-6, DOI: 10.1002/pssa.201900892, 第1-2, 4頁, 図5(a)	1-5								
X	JP 2018-002544 A (株式会社 F L O S F I A) 11.01.2018 (2018 - 01 - 11) 段落0004, 0015, 0058-0062	1-5								
A	JP 2018-093207 A (株式会社 F L O S F I A) 14.06.2018 (2018 - 06 - 14) 全文全文、特に段落0031-0036	1-5								
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 01.12.2020		国際調査報告の発送日 28.12.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） ▲高▼橋 真由 4G 4797 電話番号 03-3581-1101 内線 3416								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/039456

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-002544	A	11.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2018-093207	A	14.06.2018	US 2017/0200790	A1
				全文全図, 特に段落0077-0083	
				US 2020/0144376	A1
				WO 2016/013554	A1
				EP 3174101	A1
				KR 10-2017-0005120	A
				CN 106415845	A
				KR 10-2018-0118823	A
				CN 108899359	A
				KR 10-2019-0103496	A
				CN 110676303	A
				CN 110684960	A
				CN 110777359	A
				CN 110797396	A
				CN 110804728	A
				CN 110828536	A
				CN 110828537	A
				CN 110828551	A
				CN 110828552	A
				CN 110828553	A