(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7612029号
(P7612029)

(45)発行日　令和7年1月10日(2025.1.10)

(24)登録日　令和6年12月26日(2024.12.26)

(51)国際特許分類			FI	
C30B	*29/16*	*(2006.01)*	C30B	29/16
C30B	*19/02*	*(2006.01)*	C30B	19/02
C30B	*25/18*	*(2006.01)*	C30B	25/18
C30B	*29/38*	*(2006.01)*	C30B	29/38

請求項の数　9　（全19頁）

(21)出願番号　特願2023-542233(P2023-542233)
(86)(22)出願日　令和4年6月7日(2022.6.7)
(86)国際出願番号　PCT/JP2022/023026
(87)国際公開番号　WO2023/021814
(87)国際公開日　令和5年2月23日(2023.2.23)
審査請求日　令和5年9月7日(2023.9.7)
(31)優先権主張番号　特願2021-135162(P2021-135162)
(32)優先日　令和3年8月20日(2021.8.20)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
(74)代理人　100113365
弁理士　高村 雅晴
(74)代理人　100209336
弁理士　長谷川 悠
(74)代理人　100218800
弁理士　河内 亮
(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
(72)発明者　柴田 宏之
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ε－Ga_2O_3、又はε－Ga_2O_3系固溶体で構成される半導体層と、

２５℃における比抵抗が１．００×10^2Ω・ｃｍ以上であり、厚さが２００μｍ以上である、高抵抗１３族窒化物単結晶と、

から構成される２層構造を有する、積層体。

【請求項２】

前記高抵抗１３族窒化物単結晶が、ＧａＮ、ＡｌＮ及びＢＮから選択されるいずれか１種の単結晶である、請求項１に記載の積層体。

【請求項３】

前記高抵抗１３族窒化物単結晶が、ＧａＮの単結晶であり、かつ、ドーパントとしてＺｎを１．００×10^{18}～２．００×10^{19}ａｔｏｍｓ／cm^3の濃度で含む、請求項２に記載の積層体。

【請求項４】

前記高抵抗１３族窒化物単結晶が、ＧａＮの単結晶であり、かつ、ドーパントとしてＦｅを１．００×10^{18}～２．００×10^{19}ａｔｏｍｓ／cm^3の濃度で含む、請求項２に記載の積層体。

【請求項５】

前記高抵抗１３族窒化物単結晶が、ＧａＮの単結晶であり、かつ、ドーパントとしてＭｎを１．００×10^{18}～２．００×10^{19}ａｔｏｍｓ／cm^3の濃度で含む、請求項２

に記載の積層体。
【請求項６】
前記半導体層内のＺｎ濃度が１．００×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載の積層体。
【請求項７】
前記半導体層内のＦｅ濃度が１．００×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載の積層体。
【請求項８】
前記半導体層内のＭｎ濃度が１．００×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載の積層体。
【請求項９】
前記半導体層の厚さｔ$_{1}$の、前記高抵抗１３族窒化物単結晶の厚さｔ$_{2}$に対する比ｔ$_{1}$／ｔ$_{2}$が、１．００×１０$^{-5}$～１．００である、請求項１～５のいずれか一項に記載の積層体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、積層体に関する。特に、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$系半導体層と１３族窒化物単結晶とを有する積層体に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、酸化ガリウム（Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$）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つの結晶構造を有することが分かっている。そのうち、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$は、約５ｅＶのバンドギャップを有し、約８７０℃までの高い安定性を有するため、高耐圧・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。
【０００３】
しかし、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$は準安定相であるため、単結晶基板が実用化されておらず、ＨＶＰＥ法（ハライド気相成長法）やミストＣＶＤ（化学気相成長）を用いたヘテロエピタキシャル成長で形成されるのが一般的である。例えば、特許文献１（特許第６４３６５３８号）には、ＨＶＰＥ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ε－Ｇａ$_{2}$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 ε-Ga_2O_3 by halide vapor phase epitaxy" J. Appl. Phys, 118, 085301 (2015)）には、ＨＶＰＥ法によりε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$をエピタキシャル成長させたことが開示されている。
【０００４】
ところで、携帯電話の基地局用のパワーアンプ等に代表される高周波デバイスとして、高電子移動度トランジスタ（ＨＥＭＴ）の開発が活発である。例えば、特許文献２（特許第６０１８３６０号）には、良好な結晶性の電子走行層及び電子供給層を得ることができる化合物半導体装置（ＧａＮ系のＨＥＭＴ）が開示されている。また、ＨＥＭＴの更なる高耐圧化のため、ＧａＮ系材料を上回るバンドギャップを有するε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$系材料の適用が注目されている。例えば、特許文献３（特開２０１９－４６９８４号公報）には、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$を用いて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。この半導体装置は、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ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$）をそれぞれ形成することにより製造されることが記載されている。
【０００５】
前述のとおり、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$はヘテロエピタキシャル成長で形成する手法しか知られておらず、ＧａＮ等の異種基板への成膜が必要である。そのような成膜に用いられるＧａ

Ｎテンプレートはサファイア基板やＳｉＣ基板上にＧａＮ膜を形成したものである。例えば、非特許文献２（Stefano Leone et al. "Epitaxial growth of GaN/Ga_2O_3 and Ga_2O_3/GaN heterostructures for novel high electron mobility transistors" Journal of Crystal Growth 534 (2020) 125511）には、ＧａＮテンプレート上にε－Ga_2O_3層を形成する手法が記載されている。また、特許文献１には、ＧａＮ単結晶上にε－Ga_2O_3膜を形成する手法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】特許第６４３６５３８号

【文献】特許第６０１８３６０号

【文献】特開２０１９－４６９８４号公報

【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】Stefano Leone et al. "Epitaxial growth of GaN/Ga2O3 and Ga2O3/GaN heterostructures for novel high electron mobility transistors" Journal of Crystal Growth 534 (2020) 125511

【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

【発明の概要】

【０００８】

しかしながら、ＧａＮテンプレートやＧａＮ単結晶上にヘテロエピタキシャル成長で形成したε－Ga_2O_3膜は下地基板から剥離しやすく、特に２インチ以上のサイズにε－Ga_2O_3を成膜すると剥離箇所が増加する問題がある。また、ＧａＮテンプレートやＧａＮ単結晶に限らずＡｌＮテンプレート等を用いた場合も同様に、剥離が生じやすい。例えば、特許文献１にはＡｌＮテンプレート上にε－Ga_2O_3層を形成する手法が記載されているが、２インチ以上のサイズにε－Ga_2O_3を成膜すると剥離箇所が増加する問題がある。

【０００９】

本発明者らは、今般、下地基板としての高抵抗で厚い１３族窒化物単結晶上にε－Ga_2O_3系半導体層を形成することで、ε－Ga_2O_3系半導体層が下地基板から剥離しにくい積層体を提供できるとの知見を得た。

【００１０】

したがって、本発明の目的は、ε－Ga_2O_3系半導体層が下地基板から剥離しにくい積層体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－Ga_2O_3、又はε－Ga_2O_3系固溶体で構成される半導体層と、

２５℃における比抵抗が１．００×10^2Ω・ｃｍ以上であり、厚さが２００μｍ以上である、高抵抗１３族窒化物単結晶と、

から構成される２層構造を有する、積層体。

［態様２］

前記高抵抗１３族窒化物単結晶が、ＧａＮ、ＡｌＮ及びＢＮから選択されるいずれか１種の単結晶である、態様１に記載の積層体。

［態様３］

前記高抵抗１３族窒化物単結晶が、ＧａＮの単結晶であり、かつ、ドーパントとしてＺｎを１．００×１０^{18}～２．００×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の濃度で含む、態様２に記載の積層体。

［態様４］

前記高抵抗１３族窒化物単結晶が、ＧａＮの単結晶であり、かつ、ドーパントとしてＦｅを１．００×１０^{18}～２．００×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の濃度で含む、態様２又は３に記載の積層体。

［態様５］

前記高抵抗１３族窒化物単結晶が、ＧａＮの単結晶であり、かつ、ドーパントとしてＭｎを１．００×１０^{18}～２．００×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の濃度で含む、態様２～４のいずれか一つに記載の積層体。

［態様６］

前記半導体層内のＺｎ濃度が１．００×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下である、態様１～５のいずれか一つに記載の積層体。

［態様７］

前記半導体層内のＦｅ濃度が１．００×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下である、態様１～６のいずれか一つに記載の積層体。

［態様８］

前記半導体層内のＭｎ濃度が１．００×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下である、態様１～７のいずれか一つに記載の積層体。

［態様９］

前記半導体層の厚さｔ$_{1}$の、前記高抵抗１３族窒化物単結晶の厚さｔ$_{2}$に対する比ｔ$_{1}$／ｔ$_{2}$が、１．００×１０$^{-5}$～１．００である、態様１～８のいずれか一つに記載の積層体。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】結晶板製造装置１０の上部を水平に切断したときの断面図である。

【図２】図１のＡ－Ａ断面図である。

【図３】耐圧容器１２の全体構成を説明するための、耐圧容器１２の断面図である。

【図４】揺動装置７０により耐圧容器１２を傾けたときの、耐圧容器１２の断面図である。

【図５】ＨＶＰＥ法を用いた気相成長装置の構成を示す模式断面図である。

【図６】ミストＣＶＤ装置の構成を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

<u>積層体</u>

本発明の積層体は、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$、又はε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$系固溶体で構成される半導体層と、高抵抗１３族窒化物単結晶とから構成される２層構造を有する。高抵抗１３族窒化物単結晶は、２５℃における比抵抗が１．００×１０^{2}Ω・ｃｍ以上であり、２００μｍ以上の厚さを有する。このように、下地基板としての高抵抗で厚い１３族窒化物単結晶上にε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$系半導体層を形成することで、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$系半導体層が下地基板から剥離しにくい積層体を提供することができる。前述したように、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$はヘテロエピタキシャル成長でＧａＮ等の異種基板上に形成したε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$膜は下地基板から剥離しやすいという問題があったが、本発明の積層体によればこの問題を好都合に解消することができる。

【００１４】

本発明のように、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$系半導体層を形成する下地基板に高抵抗で厚い１３族窒化物単結晶を用いることで、ε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$系半導体層の剥離を抑制できる理由は不明ではあるものの、例えば以下のように推定できる。１３族窒化物上にε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$系半導体層を形成すると、自発分極とピエゾ効果によって二次元電子ガス層が形成されることが知られている。下地基板に高抵抗で厚い１３族窒化物単結晶を適用することで、ε－Ｇ

a_2O_3系半導体層を積層したときに生じる二次元電子ガス層に変化が生じ、何らかの電気的な効果により剥離しづらくなったものと推定できる。

【００１５】

本発明の積層体において、半導体層の厚さt_1の、高抵抗１３族窒化物単結晶の厚さt_2に対する比t_1／t_2は、小さい方が好ましく、例えば、１．００以下が好ましく、より好ましくは０．１以下である。このt_1／t_2には特に下限はないが、1.00×10^{-5}以上であるのが好ましい。すなわち、t_1／t_2は、1.00×10^{-5}～１．００であるのが好ましく、より好ましくは1.00×10^{-5}～1.00×10^{-1}である。こうすることで、半導体層の剥離抑制効果が向上する。

【００１６】

積層体の直径は、大きい方が多数のチップを作製できるため好ましく、５０．８mm以上が好ましく、より好ましくは１００mm以上、さらに好ましくは１５０mm以上である。この大きさの上限に特に限定はないが、２００mm以下が好ましい。

【００１７】

<u>高抵抗１３族窒化物単結晶</u>

本発明の積層体が有する高抵抗１３族窒化物単結晶は、２５℃における比抵抗が1.00×10^{2}Ω・ｃｍ以上であり、厚さが２００μｍ以上である。従来下地基板として用いられてきたＧａＮテンプレートやＧａＮ単結晶は抵抗が低い。また、ＧａＮ膜やＧａＮ単結晶はｎ型ドーパント等がない（ノンドープ）状態であっても、Ｎが欠損していることや不純物としてＯが存在していることにより、抵抗が低くなる。例えば、特許文献１のＧａＮ単結晶や非特許文献２のＧａＮテンプレートについては、ｎ型ドーピングがされているかは不明だが、仮にノンドープであったとしても抵抗は低くなると考えられる。一方で、本発明の積層体が有する１３族窒化物単結晶は、２５℃における比抵抗が1.00×10^{2}Ω・ｃｍ以上という高抵抗なものである。このような高抵抗１３族窒化物単結晶は、従来の下地基板からは得られないものである。高抵抗１３族窒化物単結晶の２５℃おける比抵抗は高い方が良いが、好ましくは1.00×10^{4}Ω・ｃｍ以上、より好ましくは1.00×10^{5}Ω・ｃｍ以上、さらに好ましくは1.00×10^{8}Ω・ｃｍ以上、特に好ましくは1.00×10^{11}Ω・ｃｍ以上である。この比抵抗には特に上限はないが、1.00×10^{18}Ω・ｃｍ以下が好ましい。

【００１８】

高抵抗１３族窒化物単結晶の厚さは、ε－Ga_2O_3系半導体層の剥離を抑制する観点では厚い方が望ましく、好ましくは３００μｍ以上、より好ましくは５００μｍ以上であり、特に上限はない。一方で、この厚さは、コストや放熱性を高める観点では薄い方が望ましく、好ましくは１０００μｍ以下、より好ましくは５００μｍ以下である。このように剥離抑制の観点と、コストや放熱性の観点とを両立するには、高抵抗１３族窒化物単結晶の厚さは３００～１０００μｍが好ましい。

【００１９】

高抵抗１３族窒化物単結晶は、ＧａＮ、ＡｌＮ及びＢＮから選択されるいずれか１種の単結晶であるのが好ましく、より好ましくはＧａＮ又はＡｌＮである。単結晶のサイズやコストの観点ではＧａＮが好ましい。一方で、絶縁性の観点ではＡｌＮが好ましい。

【００２０】

高抵抗１３族窒化物単結晶がＧａＮの単結晶である場合、ドーパントを含むのが好ましい。ドーパントの例としてはＢｅ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｆｅ、Ｍｎ及びＣｄが挙げられ、好ましくはＺｎ、Ｆｅ又はＭｎである。このドーパントは、高抵抗１３族窒化物単結晶に1.00×10^{18}～2.00×10^{19}ａｔｏｍｓ／cm^3の濃度で含まれるのが好ましい。すなわち、高抵抗１３族窒化物単結晶は、ＧａＮの単結晶であり、かつ、ドーパントとしてＺｎ、Ｆｅ又はＭｎを1.00×10^{18}～2.00×10^{19}ａｔｏｍｓ／cm^3の濃度で含むのが好ましい。上記ドーパント濃度が1.00×10^{18}ａｔｏｍｓ／cm^3以上であることで抵抗が下がりすぎるのを防ぐことができ、上記ドーパント濃度が2.00×10^{19}ａｔｏｍｓ／cm^3以下であることでＧａＮ単結晶の品質を維持することができる。

ここで、上述したように従来下地基板として用いられてきたＧａＮテンプレートやＧａＮ単結晶はノンドープ状態であっても抵抗が低くなる。一方で、本発明においては、１３族窒化物単結晶にＺｎ等によりカウンタードープすることで、高抵抗１３族窒化物単結晶を効率よく得ることができる。

【００２１】

半導体層

本発明の積層体を構成する半導体層（以下、半導体膜を称することがある）は、ε－Ga_2O_3、又はε－Ga_2O_3系固溶体で構成される。したがって、この半導体層は、ε－Ga_2O_3系半導体層と称することができる。ε－Ga_2O_3系固溶体は、ε－Ga_2O_3に他の成分が固溶したものである。例えば、ε－Ga_2O_3系半導体層は、ε－Ga_2O_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ε－Ga_2O_3系固溶体で構成されるものとすることができる。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。

【００２２】

ところで、ε－Ga_2O_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、κ－Ga_2O_3と同定されるものがε－Ga_2O_3としても同定されたり、あるいはε－Ga_2O_3と同定されるものがκ－Ga_2O_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 ε-Ga_2O_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、ε－Ga_2O_3の結晶構造（六方晶）とκ－Ga_2O_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「ε－Ga_2O_3」という用語は、ε－Ga_2O_3のみを指すものではなく、κ－Ga_2O_3をも指すものとする。すなわち、本明細書において、κ－Ga_2O_3の結晶構造を有すると同定されるものであっても、「ε－Ga_2O_3」とみなすものとし、「ε－Ga_2O_3」なる用語に包含されるものとする。

【００２３】

ε－Ga_2O_3系半導体層の半導体特性を安定に制御するという観点では、Ｚｎ、Ｆｅ又はＭｎがドープされた高抵抗１３族窒化物単結晶からε－Ga_2O_3系半導体層にＺｎ、Ｆｅ又はＭｎが拡散していないことが望ましい。言い換えると、ε－Ga_2O_3系半導体層中のＺｎ、Ｆｅ又はＭｎの濃度は低いことが望ましい。このような観点から、ε－Ga_2O_3系半導体層内のＺｎ、Ｆｅ又はＭｎの濃度は、好ましくは1.00×10^{16}ａｔｏｍｓ／cm^3以下である。もっとも、Ｚｎ、Ｆｅ又はＭｎはGa_2O_3のｐ型ドーパントになり得るため半導体層中に含まれることがあるが、その場合であっても高抵抗１３族窒化物単結晶由来のＺｎ、Ｆｅ又はＭｎが半導体層に拡散しないようにすることで半導体特性を制御しやすくなる。

【００２４】

本発明のε－Ga_2O_3系半導体層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ε－Ga_2O_3系半導体層は、ε－Ga_2O_3、又はε－Ga_2O_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、ε－Ga_2O_3系半導体層は、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ε－Ga_2O_3層の表面（膜面）、又は表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。

【００２５】

半導体層は、ドーパントとして１４族元素を１．０×１０^{15}～１．０×１０^{21}／ｃｍ^{3}の割合で含むことができる。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。ドーパント量は所望の特性に合わせて適宜変更することができるが、好ましくは、１．０×１０^{15}～１．０×１０^{21}／ｃｍ^{3}、より好ましくは１．０×１０^{17}～１．０×１０^{19}／ｃｍ^{3}である。これらのドーパントは層中に均一に分布し、一方の表面（おもて面）とそれに対向する側の表面（裏面）の濃度は同程度であることが好ましい。すなわち、半導体層はドーパントとして１４族元素を上記割合で均一に含むのが好ましい。

【００２６】

半導体層の厚さは、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。とはいえ、狙いとする半導体特性の必要性に応じて適度に厚い層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層の厚さを適宜調整すればよいが、好ましくは０．０１～４００μｍ、より好ましくは０．１～５０μｍである。このような範囲の厚さとすることで、コスト面と半導体特性の両立が可能となる。

【００２７】

積層体は、好ましくは２０ｃｍ^{2}以上、より好ましくは７０ｃｍ^{2}以上、さらに好ましくは１７０ｃｍ^{2}以上の面積を有する。このように積層体を大面積化することにより、一枚の積層体から半導体素子を多数個取りすることが可能となり、製造コストの低減化を図ることができる。積層体の大きさの上限は特に限定されるものではないが、典型的には、片面７００ｃｍ^{2}以下である。

【００２８】

<u>高抵抗１３族窒化物単結晶の製造方法</u>

高抵抗１３族窒化物単結晶の好ましい製造方法について、図面を用いて以下に説明する。図１は結晶板製造装置１０の上部を水平に切断したときの断面図、図２は図１のＡ－Ａ断面図、図３は耐圧容器１２の全体構成を説明するための耐圧容器１２の断面図、図４は揺動装置７０により耐圧容器１２を傾けたときの、耐圧容器１２の断面図である。なお、図１及び２では、便宜上、窒素ガスボンベ２２や真空ポンプ２６等における周辺機器は省略している。

【００２９】

図１に示すように、結晶板製造装置１０は、耐圧容器１２と、この耐圧容器１２を揺動可能な揺動装置７０とを備えている。

【００３０】

図３に示すように、耐圧容器１２は、鍔の付いた容器本体１２ａと、同じく鍔の付いた容器蓋１２ｂとを備える。この耐圧容器１２は、内部にヒータカバー１４で囲まれた加熱空間１６を有している。この加熱空間１６は、ヒータカバー１４の側面の上下方向に配置された上段ヒータ１８ａ、中段ヒータ１８ｂ及び下段ヒータ１８ｃのほか、ヒータカバー１４の底面に配置された底部ヒータ１８ｄによって内部温度が調節可能となっている。この加熱空間１６は、ヒータカバー１４の周囲を覆うヒータ断熱材２０によって断熱性が高められている。また、耐圧容器１２には、窒素ガスボンベ２２の窒素導入パイプ２４ａ及び２４ｂが接続されると共に真空ポンプ２６の真空引き配管２８が接続されている。窒素導入パイプ２４ａは、耐圧容器１２、ヒータ断熱材２０、ヒータカバー１４及びコンテナ４２を貫通してコンテナ４２の内部に窒素ガスを導入可能となっている。窒素導入パイプ

２４ｂは、耐圧容器１２を貫通して耐圧容器１２の内部に窒素ガスを導入可能となっている。窒素導入パイプ２４ａ及び２４ｂのうち窒素ガスボンベ２２から耐圧容器１２に至るまでの部分はフレキシブルパイプで構成されている。また、窒素導入パイプ２４ａには流量を調節可能なマスフローコントローラ２５が取り付けられ、窒素導入パイプ２４ｂにはパイプの開閉が可能なバルブ２７が取り付けられている。真空引き配管２８は、耐圧容器１２を貫通し、耐圧容器１２とヒータ断熱材２０との隙間に開口している。ヒータカバー１４は、完全に密閉されているわけではないため、ヒータカバー１４の外側が真空状態になればその内側も真空状態になる。この真空引き配管２８はフレキシブルパイプで構成されている。耐圧容器１２には、更にバルブ４９の付いた窒素排気パイプ４８が取り付けられている。この窒素排気パイプ４８は、バルブ４９を開くことによりコンテナ４２の内部と外気とが連通するようになっている。この窒素排気パイプ４８のうち耐圧容器１２の外側部分は、フレキシブルパイプで構成されている。

【００３１】

耐圧容器１２の内部には、嵩上げ台３０の上にコンテナ４２が配置されている。コンテナ４２は、有底筒状でインコネル製のコンテナ本体４２ａと、このコンテナ本体４２ａの上部開口を閉鎖するインコネル製のコンテナ蓋４２ｂとを備えている。コンテナ蓋４２ｂには、窒素導入パイプ２４ａと共に、導入した窒素がコンテナ４２の内部空間からオーバーフローする分を排出するための窒素排気パイプ４８も併設されている。コンテナ４２の内部には、有底筒状の本体と蓋とを備えた中間容器６０が収容され、この中間容器６０の内部には、有底筒状の本体と蓋とを備えたアルミナ製の育成容器５０が配置されている。育成容器５０には、育成原料（例えばナトリウム／ガリウム／亜鉛／炭素）の混合融液が入っており、その混合融液中に円板状でアルミナ製の種結晶基板トレー５２が配置されている。この種結晶基板トレー５２は、一端がトレー台５６に接し、他端が育成容器５０の底面に接している。また、種結晶基板トレー５２は、中央部分に円板状の種結晶基板５４をはめ込むための凹みを有している。種結晶基板５４は、サファイア基板の表面にＧａＮの薄膜が気相法により形成されたものを用いてもよいし、ＧａＮの基板を用いてもよい。

【００３２】

図１及び図２に示すように、揺動装置７０は、耐圧容器１２を載置する基台７２と、この基台７２の周囲に立設された４本の柱７３の上方にそれぞれ取り付けられたブラケット７４と、各ブラケット７４と基台７２との間に接続された伸縮機構７６とを備えている。基台７２は、平面視したときの形状が略四角形である板状部材であり、中央に耐圧容器１２を載置可能となっている。ブラケット７４は、サーボモータを有するアクチュエータ７８を水平軸により揺動可能に支持している。伸縮機構７６は、下方にシリンダ７７が取り付けられたアクチュエータ７８と、シリンダ７７に取り付けられボールネジを介して上下方向に伸縮可能な可動シャフト８０と、この可動シャフト８０の下端に取り付けられたユニバーサルジョイント８２と、基台７２に固定されユニバーサルジョイント８２を支持する支持シャフト８４とを備えている。そして、図２において、互いに向かい合う一対の伸縮機構７６では、左側及び右側の伸縮機構７６のうち一方の可動シャフト８０（右側の可動シャフト８０）を伸ばし他方の可動シャフト８０（左側の可動シャフト８０）を縮めることにより、基台７２は図４のように斜めに傾斜する。このとき、各支持シャフト８４は基台７２に固定されているが、支持シャフト８４と可動シャフト８０との間には全方位の角度に対応するユニバーサルジョイント８２が介在しており、また、アクチュエータ７８はブラケット７４に揺動可能に取り付けられているため、支障なく基台７２を斜めに傾斜させることができる。そして、４つのアクチュエータ７８を図示しないシーケンサにより制御すれば、基台７２を水平面に対して所定角度だけ傾斜させた状態で回転させることができる。これにより、基台７２に載置された耐圧容器１２内の育成容器５０中の混合融液を回転させたり、混合融液に上下方向の対流を起こさせたりすることができる。

【００３３】

このようにして構成された結晶板製造装置１０の好ましい使用例について説明する。この結晶板製造装置１０は、例えばフラックス法により高抵抗１３族窒化物単結晶を製造す

るのに用いられる。以下には、ＺｎをドーピングしたＧａＮ単結晶（以下、ＺｎドープＧａＮ単結晶と称することがある）を製造する場合を例に挙げて説明する。この場合、種結晶基板５４としては、ＧａＮテンプレート、１３族の金属としては金属ガリウム、フラックスとしては金属ナトリウムを用意する。まず、図３に示すように育成容器５０内で種結晶基板５４を金属ガリウム、金属ナトリウム、金属亜鉛及び炭素を含む混合融液に浸漬する。続いて、真空ポンプ２６により、耐圧容器１２内部を１×１０$^{-2}$Ｐａ台まで真空引きし、内部に残留する水分、酸素を低減する。その後、所定の圧力まで窒素ガスを導入し、加熱空間１６が所定の結晶成長温度になるように各ヒータ１８ａ～１８ｄを制御しながら混合融液に窒素ガスを供給し続ける。その後、アクチュエータ７８を制御して基台を水平面に対して所定角度（例えば５～１５°）傾斜させた状態で時計回りや反時計回りに所定周期（例えば３０～３００秒）で切り替えながら所定の速度（例えば１～１０ｒｐｍの速度）で回転させることにより、育成容器５０の内容物を強制的に攪拌する。こうすることにより、種結晶基板５４に対して混合融液を絶えず移動させることができる。この際、種結晶基板５４の最も結晶成長の速い面を上向きとするのが好ましい。こうすれば、常に気液界面で窒素が溶け込んだ原料を種結晶に供給することになり、高品質な１３族金属窒化物を得やすい。この状態を維持することにより、混合融液中で種結晶基板５４上にＺｎドープＧａＮの単結晶が成長する。なお、混合融液に炭素を適量加えると、亜鉛によるガリウム原料の窒化阻害が抑制される。育成容器５０内の混合融液中で成長したＺｎドープＧａＮ単結晶は、冷却後、容器に有機溶剤（例えばイソプロパノールやエタノールなどの低級アルコール）を加えて該有機溶剤にフラックスなどの不要物を溶かすことにより回収することができる。

【００３４】

上述したようにＺｎドープＧａＮ単結晶を製造する場合、結晶成長温度は８００～９５０℃に設定するのが好ましく、８５０～９００℃に設定するのがより好ましい。加熱空間１６の温度を均一にするには、上段ヒータ１８ａ、中段ヒータ１８ｂ、下段ヒータ１８ｃ、底部ヒータ１８ｄの順に温度が高くなるように設定したり、上段ヒータ１８ａと中段ヒータ１８ｂを同じ温度T_1に設定し、下段ヒータ１８ｃと底部ヒータ１８ｄをその温度T_1よりも高い温度T_2に設定したりするのが好ましい。また、窒素ガスの圧力は、２～５ＭＰａに設定するのが好ましく、２．５～４ＭＰａに設定するのがより好ましい。窒素ガスの圧力を調整するには、まず、真空ポンプ２６を駆動して真空引き配管２８を介して耐圧容器１２の内部圧力を高真空状態（例えば１Ｐａ以下や０．１Ｐａ以下）とし、その後、真空引き配管２８を図示しないバルブによって閉鎖し、窒素ガスボンベ２２から窒素導入パイプ２４ａを介して加熱空間１６に窒素ガスを供給することにより行う。ＧａＮ結晶が成長している間、炉内の構造物から不純物が拡散することによりコンテナ４２の内部の雰囲気が汚染されることを防ぐために、結晶成長中は加熱空間１６に窒素ガスをマスフローコントローラ２５により所定流量となるように供給し続ける。この間、窒素導入パイプ２４ｂはバルブ２７により閉鎖する。なお、オーバーフローした窒素ガスは窒素排気パイプ４８を介して大気へ放出される。

【００３５】

以上詳述したように、結晶板製造装置１０によれば、比抵抗の値が高く厚いＺｎドープＧａＮ単結晶を好ましく得ることができる。また、育成容器５０内の内容物を強制的に攪拌するため、Ｚｎが均一に分散しやすく、ＺｎドープＧａＮ単結晶が均質になりやすい。さらに、上段、中段及び下段ヒータ１８ａ～１８ｃに加えて底部ヒータ１８ｄを配置したため、加熱空間１６のうち温度が不均一になりやすい底面付近も含めて全体を均一な温度に維持することができる。なお、ＦｅドープＧａＮ単結晶又はＭｎドープＧａＮ単結晶についても、ＺｎドープＧａＮ単結晶と同様の方法にて作製することが可能である。

【００３６】

なお、高抵抗１３族窒化物単結晶の製造方法は上述した製造形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【００３７】

例えば、上述した製造形態では、揺動装置７０により基台７２に載置された耐圧容器１２内の育成容器５０中の融液を回転させたり対流させたりするようにしたが、揺動装置７０の代わりに基台７２を回転させる回転機構を採用して融液を回転させたり対流させたりするようにしてもよい。また、高抵抗１３族窒化物単結晶としてＡｌＮ単結晶を作製する場合、ＡｌＮ単結晶は昇華法やＨＶＰＥ法等の既存の手法により作製することができる。

【００３８】

半導体層の製造方法

半導体層は、下地基板として高抵抗１３族窒化物単結晶を用いて、その上にε－Ga_2O_3系材料を成膜することにより製造することができる。ε－Ga_2O_3系半導体層の製造方法は特に限定がないが、ミストＣＶＤ法、ＨＶＰＥ法、ＭＯＣＶＤ法、スパッタ法等の気相法、及び水熱法、フラックス法等の液相法が好ましく、ミストＣＶＤ法、ＨＶＰＥ法、又は水熱法が特に好ましい。これらの方法のうち、ＨＶＰＥ法及びミストＣＶＤ法について以下に説明する。

【００３９】

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、α－Ga_2O_3だけでなくβ－Ga_2O_3の成膜例が報告されている。

【００４０】

図５にＨＶＰＥ法を用いた気相成長装置の一例を示す。ＨＶＰＥ法を用いた気相成長装置９０は、反応炉１００と、成膜用下地基板１０６を載置するサセプタ１０８と、酸素原料供給源１０１と、キャリアガス供給源１０２と、Ｇａ原料供給源１０３と、ヒータ１０４と、ガス排出部１０７を備えている。反応炉１００は、原料と反応しない任意の反応炉が適用され、例えば石英管である。ヒータ１０４は少なくとも７００℃（好ましくは９００℃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。

【００４１】

Ｇａ原料供給源１０３には内部に金属Ｇａ１０５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ＨＣｌ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Cl_2又はＨＣｌ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Ｇａ１０５と反応し、ハロゲン化ガリウムガスが生じ、成膜用下地基板に供給される。ハロゲン化ガリウムガスは、好ましくはＧａＣｌ及び又は$GaCl_3$を含む。酸素原料供給源１０１は、O_2、H_2O及びN_2O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成膜用下地基板に供給される。なお、Ｇａ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。

【００４２】

ガス排出部１０７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もよく、反応炉１００内の未反応のガスの排出だけでなく、反応炉１００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。

【００４３】

ヒータ１０４を用いて所定の温度まで成膜用下地基板１０６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１０６上にε－Ga_2O_3が形成される。成膜温度はε－Ga_2O_3が成膜される限り特に限定されないが、例えば２５０℃～９００℃が典型的である。Ｇａ原料ガスや酸素原料ガスの分圧も特に限定されない。例えば、Ｇａ原料ガス（ハロゲン化ガリウムガス）の分圧は０．０５ｋＰａ以上１０ｋＰａ以下の範囲としてもよく、酸素原料ガスの分圧は０．２５ｋＰａ以上５０ｋＰａ以下の範囲としてもよい。

【００４４】
　ドーパントとして１４族元素を含有するε－Ga_2O_3系半導体層を成膜する場合や、ＩｎやＡｌの酸化物等を含むε－Ga_2O_3との混晶膜を成膜する場合においては、別途供給源を設けてそれらのハロゲン化物等を供給してもよいし、Ｇａ原料供給源１０３からハロゲン化物を混合して供給してもよい。また、金属Ｇａ１０５と同じ箇所に１４族元素やＩｎ、Ａｌ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１０６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－Ga_2O_3系半導体膜中に取り込まれる。
【００４５】
　ＨＶＰＥ法で半導体層を形成する際には、Ｇａ原料、酸素原料等の供給量を一定のままとし、成膜条件を適切に制御することで単層構造の層を形成することができる。このようにして、半導体層を下地基板上に成膜することができる。
【００４６】
　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。ここで、図６にミストＣＶＤ装置の一例を示す。図６に示されるミストＣＶＤ装置１１１は、基板１１９を載置するサセプタ１２０と、希釈ガス源１１２ａと、キャリアガス源１１２ｂと、希釈ガス源１１２ａから送り出される希釈ガスの流量を調節するための流量調節弁１１３ａと、キャリアガス源１１２ｂから送り出されるキャリアガスの流量を調節するための流量調節弁１１３ｂと、原料溶液１１４ａが収容されるミスト発生源１１４と、水１１５ａが入れられる容器１１５と、容器１１５の底面に取り付けられた超音波振動子１１６と、成膜室となる石英管１１７と、石英管１１７の周辺部に設置されたヒータ１１８と、排気口１２１を備えている。サセプタ１２０は石英からなり、基板１１９を載置する面が水平面から傾斜している。
【００４７】
　ミストＣＶＤ法に用いる原料溶液１１４ａとしては、ε－Ga_2O_3系半導体層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。
【００４８】
　次に、得られた原料溶液１１４ａを霧化又は液滴化してミスト又は液滴１１４ｂ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１１６を用いて原料溶液１１４ａを振動させる手法が挙げられる。その後、得られたミスト又は液滴１１４ｂを、キャリアガスを用いて成膜室に搬送する。キャリアガス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。
【００４９】
　成膜室（石英管１１７）には基板１１９が備えられている。成膜室に搬送されたミスト又は液滴１１４ｂは、そこで熱分解及び化学反応されて、基板１１９上に膜を形成する。反応温度は原料溶液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、酸素ガス雰囲気、不活性ガス雰囲気、真空又は還元雰囲気であってよいが、大気雰囲気が好ましい。このようにして、半導体層を下地基板上に成膜することができる。

【００５０】
以上のようにして得られたε－Ga_2O_3又はε－Ga_2O_3系固溶体からなる半導体層上に電子走行層等のデバイス構造を設けることで、ＨＥＭＴ等の横型素子を形成することができる。また、半導体層自体を電子走行層として利用することも可能である。
【実施例】
【００５１】
本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。
【００５２】
例１
（１）高抵抗１３族窒化物（ＧａＮ）単結晶基板の作製
まず、直径５０．８mm（２インチ）、厚さ０．４３mmのｃ面サファイア基板の表面に、５５０℃にてＧａＮ低温バッファ層を７０ｎm成膜し、その後、厚さ１０μmのＧａＮ薄膜を１０５０℃にて気相により成膜し、種結晶基板５４として利用可能なＧａＮテンプレートを得た。
【００５３】
次いで、このＧａＮテンプレート上に、フラックス法によってＺｎをドープしたＧａＮ単結晶を形成した。以下、図１～４を参照しながら、ＧａＮ単結晶の形成方法を具体的に説明する。まず、アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、内径７０mmの育成容器５０としてのアルミナ坩堝の中にトレー台５６を置き、種結晶基板トレー５２をトレー台５６に立て掛けて角度が１０°になるように育成容器５０の底面中央に斜めに置いた。その種結晶基板トレー５２の中央に種結晶基板５４として上記ＧａＮテンプレートを配置した。そして、金属ナトリウム（Ｎａ）３４ｇ、金属ガリウム（Ｇａ）３８ｇ、炭素（Ｃ）９０ｍｇ、亜鉛（Ｚｎ）１７５ｍｇを育成容器５０内に充填した。このときのＮａに対するＧａの割合は２７ｍｏｌ％、Ｎａに対するＺｎの割合は０．１８ｍｏｌ％、Ｇａに対するＺｎの割合は０．４９ｍｏｌ％、Ｎａに対するＣの割合は０．５ｍｏｌ％であった。Ｚｎの原料は、直径１mmのワイヤー状のものを３mm程度の長さに切断したものを適量用いた。この育成容器５０を中間容器６０に入れ、この中間容器６０をコンテナ本体４２ａに入れてコンテナ蓋４２ｂを閉じたあと、コンテナ４２を耐圧容器１２の容器本体１２ａに入れ、容器蓋１２ｂを閉めて基台７２の上に設置した。続いて、耐圧容器１２の内部圧力を高真空状態とした後、真空引き配管２８のバルブ（図示せず）を閉じた。続いて、窒素ガスボンベ２２から窒素導入パイプ２４ａ及び２４ｂを介して耐圧容器１２内及びコンテナ４２内に窒素ガスを供給し、窒素ガス圧力を１３．２ＭＰａに調整した。また、コンテナ４２の内部温度が８７０℃になるように各ヒータ１８ａ～１８ｄの温度制御を行った。なお、内部温度が８７０℃、窒素ガス圧力が１３．２ＭＰａになるまで２時間かけて昇温加圧した。その後、４つのアクチュエータ７８をそれぞれシーケンサを用いて制御することにより、耐圧容器１２を水平方向に対して１０°に傾けた状態で時計回りと反時計回りとを６０秒周期で交互に切り替えることで、育成容器５０内の融液を攪拌しながら１００時間保持することにより結晶成長させた。このとき、耐圧容器１２の回転速度は５ｒｐｍとした。その後、３０時間かけて室温まで徐冷した。その後、耐圧容器１２から育成容器５０を取り出し、エタノールを用いて、フラックスを除去し、種結晶基板５４上に成長したＺｎドープＧａＮ結晶板を回収した。こうして、成膜用下地基板として、Ｚｎをドーピングした高抵抗１３族窒化物（ＧａＮ）単結晶を作製した。
【００５４】
（２）高抵抗１３族窒化物単結晶の評価
得られた高抵抗１３族窒化物（ＧａＮ）単結晶は、直径５０．８mm（２インチ）の基板であり、厚さは１０００μmであった。この単結晶を研磨し、ホール測定により２５℃における比抵抗を測定したところ、測定上限値をオーバーした。このときの測定上限値が１．００×10^4Ω・ｃmであったことから、この値以上の高抵抗の単結晶であることがわかった。次に、高抵抗１３族窒化物（ＧａＮ）単結晶の表面と裏面にオーミック電極を形成し、２端子法により、２５℃における比抵抗を測定したところ、１．００×10^4Ω

・ｃｍであった。また、ＳＩＭＳ分析により、ＧａＮ単結晶中のＺｎ濃度が４．００×１０^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}であることが分かった。結果を表１に示す。

【００５５】

（３）ミストＣＶＤ法によるε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$膜の形成

ミストＣＶＤ法を用いて、上記（１）で作製した高抵抗１３族窒化物（ＧａＮ）単結晶上にε－Ｇａ$_{2}$Ｏ$_{3}$系半導体層を以下の手順で形成した。

【００５６】

（３ａ）ミストＣＶＤ装置

図６に本例で用いたミストＣＶＤ装置１１１を模式的に示す。ミストＣＶＤ装置１１１は、希釈ガス源１１２ａ、キャリアガス源１１２ｂ、流量調節弁１１３ａ及び１１３ｂ、ミスト発生源１１４、容器１１５、超音波振動子１１６、石英管１１７、ヒータ１１８、サセプタ１２０、及び排気口１２１を備えている。サセプタ１２０には基板１１９が載置される。流量調節弁１１３ａは希釈ガス源１１２ａから送り出される希釈ガスの流量を調節可能に構成される一方、流量調節弁１１３ｂはキャリアガス源１１２ｂから送り出されるキャリアガスの流量を調節可能に構成される。ミスト発生源１１４には原料溶液１１４ａが収容される一方、容器１１５には水１１５ａが入れられる。超音波振動子１１６は容器１１５の底面に取り付けられる。石英管１１７は成膜室を成しており、ヒータ１１８が石英管１１７の周辺部に設置される。サセプタ１２０は石英で構成され、基板１１９を載置する面が水平面から傾斜している。

【００５７】

（３ｂ）原料溶液の調製

ガリウムアセチルアセトナート濃度が０．０５ｍｏｌ／Ｌの水溶液を調製した。この際、３６％塩酸を体積比で１．５％を含有させ、原料溶液１１４ａとした。

【００５８】

（３ｃ）成膜準備

得られた原料溶液１１４ａをミスト発生源１１４内に収容した。上記（１）で作製した高抵抗１３族窒化物単結晶を基板１１９として、Ｇａ面が成膜面となるようにサセプタ１２０上に設置させ、ヒータ１１８を作動させて石英管１１７内の温度を６５０℃にまで上昇させた。次に、流量調節弁１１３ａ及び１１３ｂを開いて希釈ガス源１１２ａ及びキャリアガス源１１２ｂから希釈ガス及びキャリアガスをそれぞれ石英管１１７内に供給した。石英管１１７内の雰囲気を希釈ガス及びキャリアガスで十分に置換した後、希釈ガスの流量を０．５Ｌ／ｍｉｎ、キャリアガスの流量を１Ｌ／ｍｉｎにそれぞれ調節した。希釈ガス及びキャリアガスとしては、窒素ガスを用いた。

【００５９】

（３ｄ）膜形成

超音波振動子１１６を２．４ＭＨｚで振動させ、その振動を、水１１５ａを通じて原料溶液１１４ａに伝播させることによって、原料溶液１１４ａをミスト化させて、ミスト１１４ｂを生成した。このミスト１１４ｂが、希釈ガス及びキャリアガスによって成膜室である石英管１１７内に導入され、石英管１１７内で反応して、基板１１９の表面でのＣＶＤ反応によって基板１１９上に膜を形成させた。こうして結晶性半導体膜（半導体層）を得た。成膜時間は９分とした。上述した工程により、高抵抗１３族窒化物単結晶上に結晶性半導体膜を形成した試料を１０個作製した。

【００６０】

（４）半導体膜の評価

（４ａ）表面ＥＤＳ

得られた膜の成膜側（すなわち高抵抗１３族窒化物単結晶と反対側）の膜表面のＥＤＳ測定を実施した結果、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。

【００６１】

（４ｂ）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約５０μｍ×１０μｍの視野で実施した。装置に付属したソフトウエア（Ｔｗｉｓｔ）を用いて、非特許文献４（F. Mezzadri, et al., "Crystal Structure and Ferroelectric Properties of ε-Ga_2O_3 Films Grown on (0001)-Sapphire," Inorg. Chem. 2016, 55, 12079-12084）に記載のε－Ga_2O_3（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。

【００６２】

このＥＢＳＤ測定の諸条件は以下のとおりとした。

＜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：０．５μｍ
・試料傾斜角：７０°
・測定プログラム：Ａｚｔｅｃ（ｖｅｒｓｉｏｎ ３．３）

【００６３】

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－Ga_2O_3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。

【００６４】

（４ｃ）Ｚｎ濃度

Ｄ－ＳＩＭＳ（ＣＡＭＥＣＡ社製ＩＭＳ－７ｆ）を用いてε－Ga_2O_3膜中のＺｎ濃度を測定した。測定時の１次イオン種としてはCs^+イオンを用い、一次イオン加速電圧１４．５ｋＶで測定した。その結果、ε－Ga_2O_3膜中のＺｎ濃度は1.00×10^{16}ａｔｏｍｓ／cm^3以下であることを確認した。結果を表１に示す。

【００６５】

（４ｄ）剥離箇所の確認

上記（３ｄ）で得られた試料１０個に対して光学顕微鏡を用いて、ε－Ga_2O_3膜が下地基板（ＧａＮ単結晶）から剥離している箇所を検出したところ、剥離箇所は１か所のみであった。結果を表１に示す。

【００６６】

例２

上記（１）において研磨により高抵抗１３族窒化物単結晶の厚さを３５０μｍとし、上記（３ｄ）において成膜時間を３００分としたこと以外は、例１と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００６７】

例３

上記（３ｄ）において成膜時間を１分としたこと以外は、例１と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００６８】

例４

上記（３ｄ）において１回あたりの成膜時間を１時間とし、成膜を５０回繰り返したこと以外は、例１と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００６９】

例５

上記（１）において、亜鉛を７０ｍｇとしたこと以外は、例１と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００７０】

例６

上記（１）において、亜鉛を１２００ｍｇ用いたこと以外は、例１と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００７１】

例７

上記（１）において、高抵抗ＧａＮ単結晶基板を市販のＡｌＮ単結晶基板（厚さ４５０μｍ）に変更したこと以外は、例３と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００７２】

例８（比較）

上記（１）において、亜鉛を用いなかったこと以外は、例３と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００７３】

例９（比較）

上記（１）において、高抵抗ＧａＮ単結晶の厚さを１８０μｍまで薄くしたこと以外は、例３と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００７４】

例１０（比較）

上記（１）において亜鉛を２０ｍｇ用い、上記（３ｄ）において成膜時間を１分としたこと以外は、例５と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００７５】

例１１

上記（１）において亜鉛の代わりに鉄（Ｆｅ）を７５０ｍｇ使用し、上記（２）及び上記（４ｃ）においてＦｅ濃度を測定したこと以外は、例１と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００７６】

例１２

上記（１）において亜鉛の代わりにマンガン（Ｍｎ）を７５０ｍｇ使用し、上記（２）及び上記（４ｃ）においてＭｎ濃度を測定したこと以外は、例１と同様にして積層体を作製し、各種評価を行った。得られた膜はε－Ga_2O_3であることが確認された。結果は、表１に示されるとおりであった。

【００７７】

【表 1】

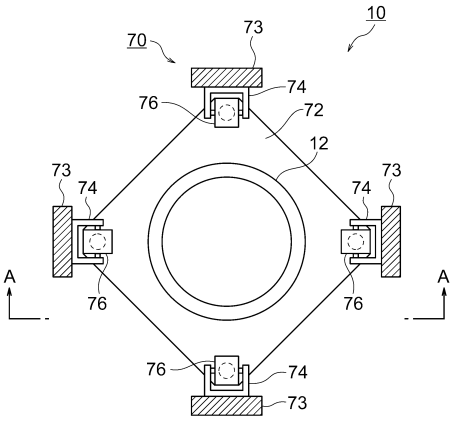
表　1

	高抵抗 13 族単結晶(下地基板)				ε-Ga_2O_3 系半導体層		厚さの比 t_1/t_2	剥離箇所の数 (試料 10 個中)
	材質	厚さ t_2 (μm)	Zn,Fe 又は Mn 濃度 (atoms/cm^3)	比抵抗 (Ω·cm)	厚さ t_1 (μm)	Zn,Fe 又は Mn 濃度 (atoms/cm^3)		
例 1	Znﾄﾞｰﾌﾟ GaN	1000	Zn:4.00×10^{18}	1.00×10^{4}	0.1	Zn:1.00×10^{16} 以下	1.00×10^{-4}	1
例 2	Znﾄﾞｰﾌﾟ GaN	350	Zn:4.00×10^{18}	1.00×10^{4}	35	Zn:1.00×10^{16} 以下	1.00×10^{-1}	1
例 3	Znﾄﾞｰﾌﾟ GaN	1000	Zn:4.00×10^{18}	1.00×10^{4}	0.01	Zn:1.00×10^{16} 以下	1.00×10^{-5}	0
例 4	Znﾄﾞｰﾌﾟ GaN	350	Zn:4.00×10^{18}	1.00×10^{4}	350	Zn:1.00×10^{16} 以下	1.00	3
例 5	Znﾄﾞｰﾌﾟ GaN	1000	Zn:1.30×10^{18}	1.00×10^{2}	0.1	Zn:1.00×10^{16} 以下	1.00×10^{-4}	3
例 6	Znﾄﾞｰﾌﾟ GaN	1000	Zn:1.80×10^{19}	2.00×10^{8}	0.1	Zn:1.00×10^{16} 以下	1.00×10^{-4}	3
例 7	AlN/無し	450	-	1.00×10^{12} 超	0.01	Zn:1.00×10^{16} 以下	2.22×10^{-5}	0
例 8*	GaN/無し	1000	Zn:1.00×10^{18} 未満	1.00×10^{2} 未満	0.01	Zn:1.00×10^{16} 以下	1.00×10^{-5}	21
例 9*	Znﾄﾞｰﾌﾟ GaN	180	Zn:4.00×10^{18}	1.00×10^{4}	0.01	Zn:1.00×10^{16} 以下	5.56×10^{-5}	16
例 10*	Znﾄﾞｰﾌﾟ GaN	1000	Zn:6.00×10^{17}	1.00×10^{1}	0.01	Zn:1.00×10^{16} 以下	1.00×10^{-5}	12
例 11	Feﾄﾞｰﾌﾟ GaN	1000	Fe:7.00×10^{18}	2.00×10^{5}	0.1	Fe:1.00×10^{16} 以下	1.00×10^{-4}	1
例 12	Mnﾄﾞｰﾌﾟ GaN	1000	Mn:9.00×10^{18}	3.00×10^{6}	0.1	Mn:1.00×10^{16} 以下	1.00×10^{-4}	1

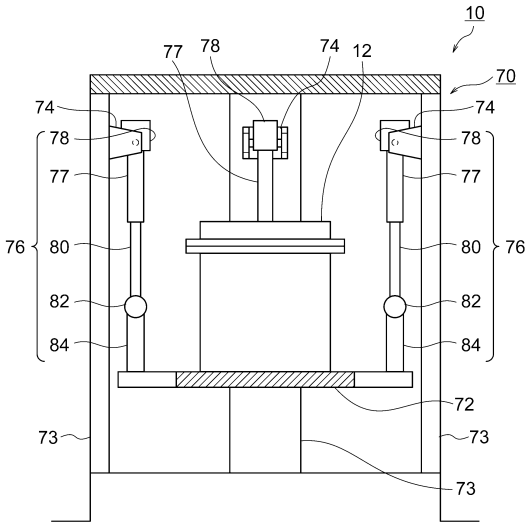
*は比較例を示す。

【図面】

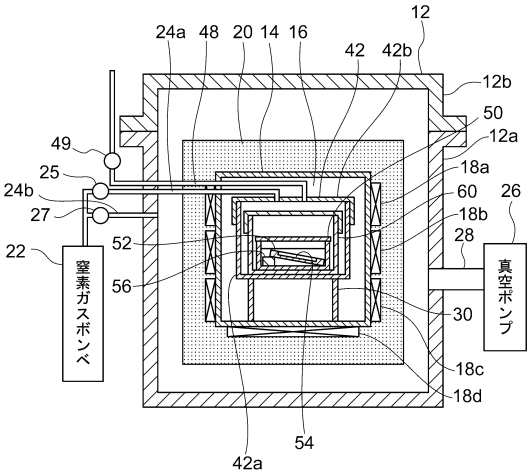
【図１】


10
70
73
74
76
72
12
73
74
74
73
A
76
76
A
76
74
73

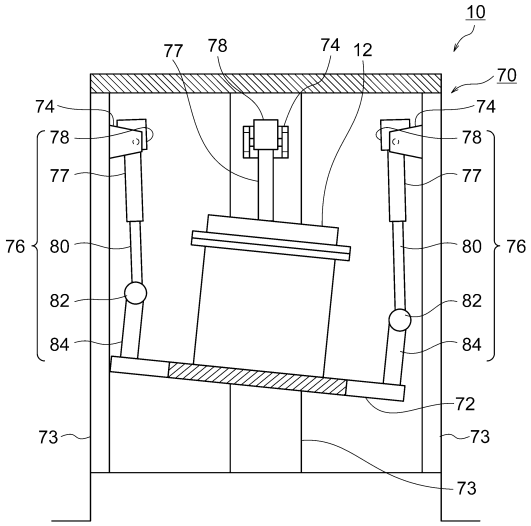
【図２】


10
77
78
74
12
70
74
74
78
78
77
77
76
80
80
76
82
82
84
84
72
73
73
73

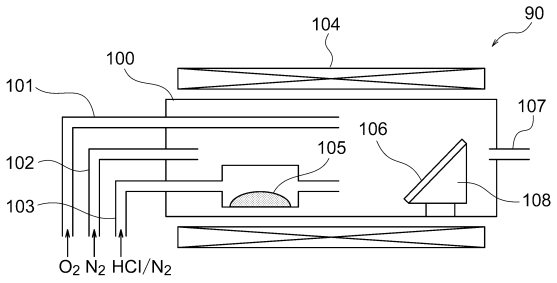
【図３】


12
24a
48
20
14
16
42
42b
12b
50
12a
49
18a
25
60
24b
26
18b
27
28
52
22
窒素ガスボンベ
56
真空ポンプ
30
18c
18d
54
42a

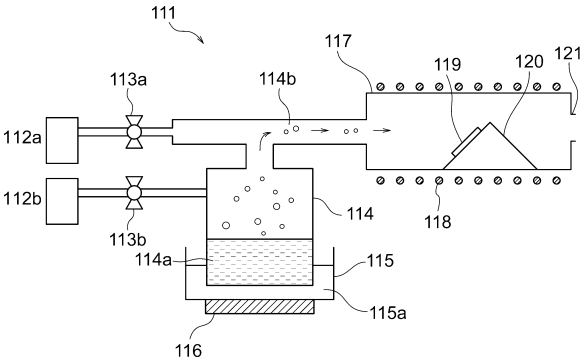
【図４】


10
77
78
74
12
70
74
74
78
78
77
77
76
80
80
76
82
82
84
84
72
73
73
73

【図５】


90
104
100
101
107
106
105
102
108
103
O2 N2 HCl/N2

【図６】


111
117
119
120
121
113a
114b
112a
112b
114
118
113b
114a
115
115a
116

フロントページの続き

(72)発明者　吉川 潤
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　宮崎 園子

(56)参考文献　特開２０１９－１２８２６（ＪＰ，Ａ）
NIKOLAEV et al.，HVPE Growth and Characterization of ε-Ga2O3 Films on Various Substrates，ECS Journal of Solid State Science and Technology，2020年，Vol.9，045014
NISHINAKA et al.，Microstructures and rotational domains in orthorhombic ε-Ga2O3 thin films，Japanese Journal of Applied Physics，2018年，Vol.57，115601(1-7)
BOSCHI et al.，Hetero-epitaxy of ε-Ga2O3 layers by MOCVD and ALD，Journal of Crystal Growth，2016年，Vol.443，p.25-30
Yuichi OSHIMA，Epitaxial growth of phase-pure ε-Ga2O3 by halide vapor phase epitaxy，JOURNAL OF APPLIED PHYSICS，米国，2015年08月24日，118，085301-1 - 085301-5
LEONE et al.，Epitaxial growth of GaN/Ga2O3 and Ga2O3/GaN heterostructures for novel high electron mobility transi，Journal of Crystal Growth，2020年，Vol.534，125511(1-6)

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ３０Ｂ　２９／１６
Ｃ３０Ｂ　２９／３８
Ｃ３０Ｂ　１９／０２
Ｃ３０Ｂ　２５／１８
Ｈ０１Ｌ　２１／３６５
Ｈ０１Ｌ　２１／３６８
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）