

(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
2022年3月31日(31.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/064783 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/16 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C30B 25/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/021939
- (22) 国際出願日: 2021年6月9日(09.06.2021)
- (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 2020-159611 2020年9月24日(24.09.2020) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 福井 宏史(FUKUI, Hiroshi); 〒4678530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号

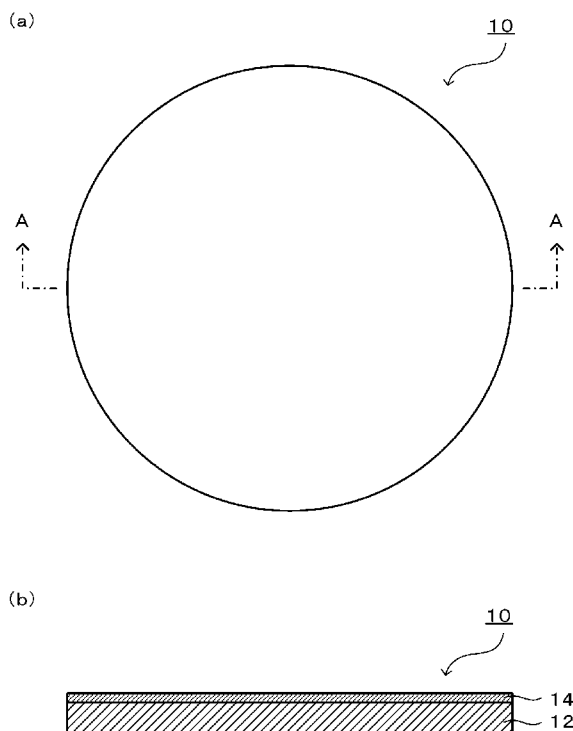
日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 渡邊 守道(WATANABE, Morimichi); 〒4678530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 吉川 潤(YOSHIKAWA, Jun); 〒4678530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所(ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目16番26号SC伏見ビル Aichi (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, 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,

(54) Title: LAMINATED STRUCTURE

(54) 発明の名称: 積層構造体



(57) Abstract: This laminated structure comprises a semiconductor film having a corundum-type crystal structure comprising an α -Ga₂O₃ or α -Ga₂O₃-based solid solution on a base substrate. The average film thickness of the semiconductor film is at least 10 μ m. The semiconductor film is warped in a protruding or recessed shape and the amount of semiconductor film warpage is 20–64 μ m.



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: 本発明の積層構造体は、下地基板上に α -Ga₂O₃又は α -Ga₂O₃系固溶体からなるコランダム型結晶構造を有する半導体膜を備えた積層構造体であって、半導体膜の平均膜厚が10 μ m以上であり、半導体膜は凸状又は凹状に反っており、半導体膜の反り量が20 μ m以上64 μ m以下のものである。

明 細 書

発明の名称： 積層構造体

技術分野

[0001] 本発明は、積層構造体に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、酸化ガリウム (Ga_2O_3) が半導体用材料として着目されている。酸化ガリウムは α 、 β 、 γ 、 δ 及び ε の 5 つの結晶形を有することが知られているが、この中で、 α - Ga_2O_3 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。しかしながら、 α - Ga_2O_3 は順安定相であるため、単結晶基板が実用化されておらず、サファイア基板への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。

[0003] 例えば、特許文献 1 には、c 面サファイア基板上に、 α -($\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}$) $_2\text{O}_3$ 層と α - Ga_2O_3 層とが交互に積層されたバッファ層を形成し、バッファ層上に結晶性酸化物半導体膜として α - Ga_2O_3 膜を形成した例が記載されている。この例では、結晶性酸化物半導体膜に関し、膜中の回転ドメインの含有率が 0.02 体積% 以下であり、反りも低減された（具体的には、5 mm 間の両端の点を通る最短の直線と、凹又は凸の頂点との最短の距離が 0.21 μm まで低減された）とされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特開 2016-157878 号公報

特許文献 2：特開 2019-33271 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献 1 の手法によっては、大面積にわたってクラックを実質的に含まない α - Ga_2O_3 系半導体膜を得ることが難しく、特に 10 μm 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

ことが難しかった。また、この手法を用いて作製した膜を成膜用下地基板から剥離して自立化する場合や、自立化した膜を他の支持基板に転載する場合は、剥離時に α -Ga₂O₃系半導体膜にクラックや、剥離不良による欠損が生じることがあった。そのため、 α -Ga₂O₃系半導体膜の製造時におけるクラック及び剥離不良の発生を抑制し、ひいては α -Ga₂O₃系半導体膜を歩留まりよく製造することが望まれていた。

[0006] なお、剥離方法に関していえば、例えば特許文献2に、機械的衝撃を加えて剥離する方法、熱を加えて熱応力を利用して剥離する方法、超音波等の振動を加えて剥離する方法、エッチングして剥離する方法が開示されている。

[0007] 本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、 α -Ga₂O₃系半導体膜の製造時におけるクラック及び剥離不良の発生を抑制することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の積層構造体は、下地基板上に α -Ga₂O₃又は α -Ga₂O₃系固溶体からなるコランダム型結晶構造を有する半導体膜（以下「 α -Ga₂O₃系半導体膜」という）を備えた積層構造体であって、前記半導体膜の平均膜厚が10 μ m以上であり、前記半導体膜は凸状又は凹状に反っており、前記半導体膜の反り量が20 μ m以上64 μ m以下のものである。

[0009] この積層構造体によれば、 α -Ga₂O₃系半導体膜の製造時におけるクラック及び剥離不良の発生を抑制することができる。そのメカニズムは、明確ではないが、 α -Ga₂O₃系半導体膜の反り量を適正範囲内とすることで、半導体膜に適度な応力がかかった状態となり、下地基板から剥離しやすく且つクラックが生じにくくなったと考えられる。反り量が適正範囲の下限未満になると、半導体膜にかかる応力が不足して、半導体膜が下地基板から部分的にしか剥離しなかったり、より強い力で剥離しようとした際にクラックが生じたりすることがある。反り量が適正範囲の上限を超えると、半導体膜にかかる応力が大きくなりすぎて、下地基板上の半導体膜にクラックが生じることがある。

[0010] 本発明において、半導体膜の製法は、

(a) ミストCVD法又はHVPE法を用いて300℃以上800℃以下の温度で下地基板上に α -Ga₂O₃又は α -Ga₂O₃系固溶体からなるコランダム型結晶構造を有する半導体膜を形成し、その後温度を室温まで下げることにより、上述した積層構造体を得る工程と、

(b) 前記積層構造体の前記半導体膜を前記下地基板から剥離することにより前記半導体膜を得る工程と、

を含むものとしてもよい。

[0011] この半導体膜の製法によれば、 α -Ga₂O₃系半導体膜の製造時にクラック及び剥離不良が生じにくいため、 α -Ga₂O₃系半導体膜を歩留まりよく比較的容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]積層構造体10の説明図であり、(a)は平面図、(b)はA-A断面図である。

[図2]半導体膜14の反り量の測定方法に関する説明図である。

[図3]半導体膜14の反り量の測定方法に関する説明図である。

[図4]半導体膜14の反り量の測定方法に関する説明図である。

[図5]半導体膜14の反り量の測定方法に関する説明図である。

[図6]半導体膜14の反り量の測定方法に関する説明図である。

[図7]ミストCVD装置20の構成を示す模式断面図である。

[図8]気相成長装置60の構成を示す模式断面図である。

[図9]AD装置40の構成を示す模式断面図である。

[図10]複合下地基板の作製工程図である。

発明を実施するための形態

[0013] [積層構造体]

図1は、本実施形態の積層構造体10の説明図であり、(a)は平面図、(b)はA-A断面図である。

[0014] 積層構造体10は、板状の部材であり、下地基板12上に半導体膜14を

備えたものである。この積層構造体 10 を平面視したときの平面視図形は、本実施形態では円形である。但し、積層構造体 10 の平面視図形は円形に限定されるものではなく、例えば多角形（正方形や長方形などの四角形のほか、五角形や六角形など）であってもよい。

[0015] 下地基板 12 は、コランダム構造を有する基板が好ましく、特に c 軸及び a 軸の二軸に配向した基板（二軸配向基板）が好ましい。二軸配向基板は、多結晶やモザイク結晶（結晶方位が若干ずれた結晶の集合）であってもよいし、単結晶であってもよい。下地基板 12 は、コランダム構造を有する限り、単一の材料で構成されるものでもよいし、複数の材料の固溶体であってもよい。下地基板 12 は、コランダム構造を有する材料のベース基板上に、その材料よりも格子定数が $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に近い材料の層を備えた複合下地基板であってもよい。複合下地基板は、例えば、（a）コランダム構造を有する材料のベース基板を準備し、（b）格子定数がベース基板の材料よりも $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に近い材料を用いて配向前駆体層を作製し、（c）ベース基板上で配向前駆体層を熱処理してその少なくともベース基板近くの部分を配向層に変換し、所望により、（d）研削や研磨等の加工を施して配向層の表面を露出させることにより、製造することができる。下地基板 12 としては、例えばサファイア基板や、サファイア基板の一面に格子定数がサファイアよりも $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に近い酸化物（ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ や $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ など）の層を備えた複合下地基板などが挙げられる。

[0016] 半導体膜 14 は、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 又は $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体からなるコランダム型結晶構造を有するもの、すなわち $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜である。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 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、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系固溶体は、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に他の成分が固溶したものであり、コランダム型結晶構造が維持されている。他の成分としては、例えば、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Rh_2O_3 、 V_2O_3 、 Ti_2O_3 などが挙げられる。

[0017] 半導体膜 14 は、凸状又は凹状に反っており、いずれの場合もその反り量は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $64\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $64\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より

好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲内である。半導体膜14が凸状に反るとは、図3及び図4に示すように、半導体膜14を厚み方向に沿って切断したときの断面をみたときに半導体膜14の膜表面（下地基板12側とは反対側の面）が凸状になっていることをいう。半導体膜14が凹状に反るとは、図5及び図6に示すように、半導体膜14を厚み方向に沿って切断したときの断面をみたときに半導体膜14の膜表面（下地基板12側とは反対側の面）が凹状になっていることをいう。

[0018] 半導体膜14の反り量について、図2～図6を用いて以下に説明する。図2に示すように、半導体膜14を平面視したときの平面視図形（ここでは円）において、その平面視図形の重心である点Gを通り互いに直交する2つの直線X、Yを引き、直線X上で点Gからそれぞれ 20mm 離れた2点A、Bと直線Y上で点Gからそれぞれ 20mm 離れた2点C、Dとを定める。続いて、半導体膜14が凸状に反っている場合には図3、半導体膜14が凹状に反っている場合には図5、に示すように、半導体膜14の表面14aにおける点Aと点Bとの間の曲線AB上の任意の点のうち、線分ABまでの距離が最長となる点Pを定める。そして、線分ABと点Pとの距離を反り量 α とする。また、半導体膜14が凸状に反っている場合には図4、半導体膜14が凹状に反っている場合には図6、に示すように、半導体膜14の表面14aにおける点Cと点Dとの間の曲線CD上の任意の点のうち、線分CDまでの距離が最長となる点Rを定める。そして、線分CDと点Rとの距離を反り量 β とする。これらの反り量 α 、 β を半導体膜14の反り量とする。反り量 α 、 β は、いずれも $20\mu\text{m}$ 以上 $64\mu\text{m}$ 以下の範囲内に入る。また、反り量 α と反り量 β のうち小さい方の値は、大きい方の値の50%以上100%以下であることが好ましく、85%以上100%以下であることがより好ましい。

[0019] 反り量 α 、 β の測定方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、高精度レーザ測定器（株式会社キーエンス製LT-9010M）を用いて反り量 α 、 β を測定することができる。具体

的には、高精度レーザ測定器を用いて、線分ABの間を1mm間隔で曲線AB上の点と線分ABとの距離を測定することにより、反り量 α を測定することができる。反り量 β についても同様である。

[0020] また、図3及び図4、又は、図5及び図6に示すように、半導体膜14の表面14aにおいて点Gに対応する点Oを定めたとき、線分POの長さ及び線分ROの長さは、Ga₂O₃系半導体膜をクラックを生じさせることなく剥離するという観点において、10mm以下であることが好ましい。これらの長さは、5mm以下であることがより好ましく、3mm以下であることがさらに好ましい。特に5mm以下にすることで、Ga₂O₃系半導体膜の反り形状が真球状に近くなり、局所的に応力が集中する箇所が少なくなるため、クラックが生じにくくなる。

[0021] 半導体膜14の平均膜厚は、10 μ m以上であり、好ましくは12 μ m以上、より好ましくは14 μ m以上である。半導体膜14の平均膜厚の上限は特に限定されないが、例えば1000 μ m以下である。半導体膜14の膜厚の測定方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、エリプソメーター（ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製M-2000D）を用いて、半導体膜14の膜厚を測定することができる。半導体膜14の平均膜厚は、図2の点G、A、B、C、Dの合計5点において半導体膜14の膜厚を測定し、その平均値を半導体膜14の平均膜厚として算出することができる。

[0022] 半導体膜14の膜表面の面積は、下地基板12の面積と実質的に一致している。半導体膜14の膜表面の面積は、好ましくは20cm²以上、より好ましくは70cm²以上、さらに好ましくは170cm²以上である。このように半導体膜14を大面積化することにより、一枚の半導体膜14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。半導体膜14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700cm²以下である。

[0023] 半導体膜14は、ドーパントとして14族元素を $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times$

$1.0 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 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）が策定した周期表による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、 $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 、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一に分布し、半導体膜14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。

[0024] さらに、半導体膜14は、特定の面方位に配向した配向膜であるのが好ましい。半導体膜14の配向性は公知の方法で調べることができるが、例えば、電子線後方散乱回折装置（EBSD）を用いて、逆極点図方位マッピングを行うことで、調べることができる。例えば、半導体膜は、c軸配向していてもよいし、c軸配向すると共に面内方向にも配向していてもよい。

[0025] [半導体膜の製法]

半導体膜14の製法には、（a）積層構造体10を得る工程と、（b）半導体膜14を下地基板12から剥離する工程とが含まれる。

[0026] （a）積層構造体10を得る工程

積層構造体10は、下地基板12上に $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系材料を用いて半導体膜14を成膜することにより得られる。成膜方法は、特に限定されるものではなく、公知の手法が採用可能である。成膜方法としては、ミストCVD、HVPE、MBE、MOCVD、スパッタリング、水熱法が好ましく、ミストCVD、HVPEが特に好ましい。

[0027] 積層構造体10の成膜方法や成膜条件は、半導体膜14の凸状又は凹状の反り量が適正範囲（ $20 \mu\text{m}$ 以上 $64 \mu\text{m}$ 以下）になり、半導体膜14の平均膜厚が適正範囲（ $10 \mu\text{m}$ 以上）になる限り、特に限定されるものではない。また、半導体膜14の凸状又は凹状の反り量は、成膜方法や成膜条件、膜厚等によって適宜制御することができる。

[0028] 成膜方法や成膜条件等で実現できる範囲を超える凸状の反り量を実現する

には、例えば、凸状の反りを有する下地基板 12 を使用するか、成膜中に下地基板 12 に凸状の反りが生じるような処置をすればよい。このような下地基板 12 を得る方法としては、例えば下地基板 12 よりも熱膨張率の高い材料（高熱膨張材料）を用意し、所定温度で下地基板 12 の裏面にその材料を成膜する方法が挙げられる。この場合、高熱膨張材料を成膜した所定温度から室温に降温した際に、熱応力によって下地基板 12 に凸状の反りを付与することができる。下地基板 12 の反り量に関しては、下地基板 12 と高熱膨張材料の熱膨張率や厚みをそれぞれ制御することで所望の反り量を実現することができる。高熱膨張材料の成膜方法としては、特に限定されるものではないが、AD、HVP E、スパッタリング、蒸着、CVD 等が挙げられ、HVP E、スパッタリング、CVD が好ましい。また、成膜する代わりに高熱膨張材料を所定の温度にて下地基板と張り付けてもよい。張り付ける方法としては、特に限定されるものではないが、接着剤を用いた方法や焼結させる方法等が挙げられる。但し、下地基板 12 のうち半導体膜 14 が形成される面には、高熱膨張材料が付着、成膜されないよう、保護層を形成しておくともよい。このような下地基板 12 と高熱膨張材料の組み合わせとして、例えば、下地基板 12 はサファイア、 Cr_2O_3 単結晶、高熱膨張材料は遷移金属や MgAl_2O_4 、 MgO などが挙げられる。また、 Al_2O_3 は a 軸の熱膨張率より c 軸の熱膨張率の方が大きいため、a 軸の熱膨張率より多結晶の熱膨張率の方が大きい。そのため、下地基板 12 として c 面サファイアを用いる場合、高熱膨張材料として多結晶の Al_2O_3 を用いてもよい。

[0029] また、成膜方法や成膜条件によって半導体膜 14 の凸状の反り量が適正範囲を超えてしまう場合、その成膜方法や成膜条件を採用しつつ反り量が適正範囲に収まるようにするには、例えば、厚肉の下地基板 12 を使用して剛性を高めるか、半導体膜 14 の厚みを $10\ \mu\text{m}$ を下回らない範囲で薄くすればよい。あるいは、凹状の反りを有する下地基板 12 を使用するか、成膜中に下地基板 12 に凹状の反りが生じるような処置をしてもよい。このような下地基板 12 を得る方法としては、例えば下地基板 12 よりも熱膨張率の低い

材料（低熱膨張材料）を用意し、所定温度で下地基板 1 2 の裏面にその材料を成膜する方法が挙げられる。この場合、低熱膨張材料を成膜した所定温度から室温に降温した際に、熱応力によって下地基板 1 2 に凹状の反りを付与することができる。下地基板 1 2 の反り量に関しては、下地基板 1 2 と低熱膨張材料の熱膨張率や厚みをそれぞれ制御することで所望の反り量を実現することができる。低熱膨張材料の成膜方法としては、特に限定されるものではないが、A D、H V P E、スパッタリング、蒸着、C V D 等が挙げられ、H V P E、スパッタリング、C V D が好ましい。また、成膜する代わりに低熱膨張材料を所定の温度にて下地基板と張り付けてもよい。張り付ける方法としては、特に限定されるものではないが、接着剤を用いた方法や焼結させる方法等が挙げられる。但し、下地基板 1 2 のうち半導体膜 1 4 が形成される面には、低熱膨張材料が付着、成膜されないよう、保護層を形成しておくともよい。このような下地基板 1 2 と低熱膨張材料の組み合わせとして、下地基板 1 2 はサファイア、 $C r_2O_3$ 単結晶、低熱膨張材料は A l N や S i C、W、M o 等の金属が挙げられる。

[0030] 半導体膜 1 4 の凸状の反り量を低減する別の手法としては、下地基板 1 2 の裏面に加工変質層を形成し、トワイマン効果による応力で反り量を減じる方法もある。加工変質層の形成方法は公知の方法を用いることができるが、例えば、研削やブラスト処理などが挙げられる。なお、厚さ調整やキズ・汚れの除去等を目的として下地基板 1 2 の表面や裏面を研削することがあり、それにより下地基板 1 2 に加工変質層が形成され、下地基板 1 2 に意図しない反りが生じることがある。その場合、形成された加工変質層は、例えば鏡面研磨や所定の温度でのアニール処理等によって除去してもよい。鏡面研磨によって加工変質層を除去する場合、形成された加工変質層の厚み以上の厚さを加工変質層が導入されにくい条件で研磨すればよい。例えば、砥石を用いて # 6 0 0 0 まで研削した後にダイヤモンド砥粒を用いたラップ研磨を行い、その後コロイダルシリカを用いた化学機械研磨（C M P）を行うことで加工変質層を除去できる。

[0031] 成膜方法や成膜条件等で実現できる範囲を超える凹状の反り量を実現するには、例えば、凹状の反りを有する下地基板 12 を使用するか、成膜中に下地基板 12 に凹状の反りが生じるような処置をすればよい。このような下地基板 12 を得る方法としては、成膜方法や成膜条件によって半導体膜 14 の凸状の反り量が適正範囲を超えてしまう場合にその成膜方法や成膜条件を採用しつつ反り量が適正範囲に収まるようにするのに用いられる下地基板 12 を得る上述の方法と同様の方法を採用できる。

[0032] 半導体膜 14 の凹状の反り量を増加する別の手法としては、下地基板 12 の裏面に加工変質層を形成し、トワイマン効果による応力で反り量を増やす方法もある。加工変質層の形成方法は公知の方法を用いることができるが、例えば、研削やブラスト処理などが挙げられる。

[0033] また、成膜方法や成膜条件によって半導体膜 14 の凹状の反り量が適正範囲を超えてしまう場合、その成膜方法や成膜条件を採用しつつ反り量が適正範囲に収まるようにするには、例えば、厚肉の下地基板 12 を使用して剛性を高めるか、半導体膜 14 の厚みを厚くすればよい。あるいは、凸状の反りを有する下地基板 12 を使用するか、成膜中に下地基板 12 に凸状の反りが生じるような処置をしてもよい。このような下地基板 12 を得る方法としては、成膜方法や成膜条件等で実現できる範囲を超える凸状の反り量を実現するのに用いられる下地基板 12 を得る上述の方法と同様の方法を採用できる。

[0034] 図 7 は、ミスト CVD 装置 20 の構成を示す模式断面図である。ミスト CVD 装置 20 は、ミスト発生器 22 と、ミスト供給管 28 と、成長室 30 とを備えている。ミスト発生器 22 は、底面に設けられた超音波振動子 24 を作動することにより、ミスト発生器 22 内に蓄えられた原料溶液を超音波で振動させてミストを発生する。ミスト発生器 22 の側面には、ガス導入口 26 が設けられている。ガス導入口 26 は、外部からキャリアガスをミスト発生器 22 内に導入可能となっている。ミスト供給管 28 は、ミスト発生器 22 と成長室 30 とを連結している。ミスト供給管 28 の下端は、ミスト発生

器 22 の天井面を貫通してミスト発生器 22 の内部と連通している。ミスト供給管 28 の上端は、成長室 30 の床面に取り付けられたノズル 32 と連通している。そのため、ミスト発生器 22 で発生したミストは、ミスト供給管 28 を経て成長室 30 内に供給される。成長室 30 は、円筒容器であり、側面上部にガス排出口 34 を備えると共に、天井面に円盤状のステージ 36 を備える。ステージ 36 の下面には、結晶成長用の下地基板 12 が着脱可能に保持される。成長室 30 の天井面には、ステージ 36 に保持された下地基板 12 を加熱するためのヒータ 38 が設けられている。

[0035] ミスト CVD 装置 20 を用いて本実施形態の積層構造体 10 を作製する場合について説明する。原料溶液としてハロゲン化ガリウム溶液を用意し、それをミスト発生器 22 内に入れる。ステージ 36 の下面に、下地基板 12 として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるサファイア基板を着脱可能に保持する。このとき、ノズル 32 の上端と下地基板 12 の下面との距離 d (図 7 参照) を適正な値 (例えば 100 mm 以上 200 mm 以下) に設定する。また、ヒータ 38 によってステージ 36 を所望の温度に加熱する。そして、ミスト発生器 22 において、原料溶液を超音波振動子 24 により霧化してミストを発生させる。ミスト発生器 22 で発生したミストは、ガス導入口 26 から導入されるキャリアガス (例えば N_2 や希ガスなど) と共に、ミスト供給管 28 を通って成長室 30 の床面に設けられたノズル 32 から成長室 30 内へ上向きに供給される。これにより、原料溶液内のハロゲン化ガリウムは熱分解されて酸化ガリウムとなり、下地基板 12 の下面でヘテロエピタキシャル成長して半導体膜 14 ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜) となる。ステージ 36 の温度は、半導体膜 14 が形成され、且つ、形成された半導体膜 14 の反り量 α , β が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $64\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲に収まるように設定する。具体的には、 300°C 以上 800°C 以下が好ましく、 400°C 以上 700°C 以下がより好ましい。成長時間は、半導体膜 14 の平均膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上となるように設定する。これにより、積層構造体 10 が得られる。その後、積層構造体 10 の温度を室温 (例えば 10°C 以上 40°C 以下) まで下げることにより、半導体膜 14 の反

り量及び平均膜厚が所望の数値範囲内に収まる積層構造体 10 が得られる。

[0036] 図 8 は、H V P E を用いた気相成長装置 60 の構成を示す模式断面図である。気相成長装置 60 は、反応容器 62 と、ヒータ 64 とを備えている。

[0037] 反応容器 62 は、各種原料や生成物と反応しない材料（例えば石英）で作られた容器である。反応容器 62 の互いに対向する一对の側面のうちの一方の側面には、キャリアガス供給管 66、酸化ガス供給管 68 及び原料供給管 70 が取り付けられ、他方の側面に排気管 74 が取り付けられている。キャリアガス供給管 66 は、キャリアガス（例えば窒素や希ガスなど）を反応容器 62 内に供給する。酸化ガス供給管 68 は、酸化ガスとして酸素ガスを反応容器 62 内に供給する。酸化ガスとして、酸素以外に水蒸気や一酸化二窒素などを供給してもよい。原料供給管 70 では、ガス供給源から供給されるハロゲンガス（例えば塩素ガス）又はハロゲン化水素ガス（例えば塩化水素ガス）と、原料供給管 70 の途中に設けられた収容部 72 内の金属ガリウムとが反応してハロゲン化ガリウムが生成する。そのため、原料供給管 70 は、原料ガスとしてハロゲン化ガリウムガスを反応容器 62 内に供給する。ハロゲンガス又はハロゲン化水素ガスは、窒素や希ガス等のキャリアガスと共に供給されるようにしてもよい。反応容器 62 内の各供給管 66、68、70 の下流には、下地基板 12 を着脱可能に保持するサセプタ 76 が設けられている。排気管 74 は、反応容器 62 内の未反応のガスを排出する。排気管 74 には、真空ポンプが接続されていてもよく、その真空ポンプにより反応容器 62 内の真空度を調整してもよい。これにより、気相反応を抑制したり成長速度分布を改善したりすることができる。

[0038] ヒータ 64 は、反応容器 62 の周囲を取り囲むように配置されている。ヒータ 64 としては、例えば抵抗加熱式ヒータなどを採用することができる。

[0039] 気相成長装置 60 を用いて本実施形態の積層構造体 10 を作製する場合について説明する。反応容器 62 内では、酸化ガス供給管 68 から供給される酸素ガスと、原料供給管 70 から供給される原料ガス（ハロゲン化ガリウムガス）とが反応して、下地基板 12 上に半導体膜 14（ α -Ga₂O₃膜）が形

成される。成膜温度は、半導体膜 14 が形成され、且つ、形成された半導体膜 14 の反り量 α , β が $20\ \mu\text{m}$ 以上 $64\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に収まるように設定する。具体的には、成膜温度は、 300°C 以上 800°C 以下が好ましく、 400°C 以上 700°C 以下がより好ましい。酸素ガスや原料ガスの分圧は特に限定されない。例えば、原料ガスの分圧は $0.05\ \text{kPa}$ 以上 $10\ \text{kPa}$ 以下の範囲としてもよく、酸素ガスの分圧は $0.25\ \text{kPa}$ 以上 $50\ \text{kPa}$ 以下の範囲としてもよい。成長時間は、半導体膜 14 の平均膜厚が $10\ \mu\text{m}$ 以上となるように設定する。これにより、積層構造体 10 が得られる。その後、積層構造体 10 の温度を室温（例えば 10°C 以上 40°C 以下）まで下げることにより、半導体膜 14 の反り量及び平均膜厚が所望の数値範囲内に収まる積層構造体 10 が得られる。

[0040] (b) 半導体膜 14 を下地基板 12 から剥離する工程

上述のようにして得られた室温の積層構造体 10 の下地基板 12 から半導体膜 14 を剥離する方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。剥離方法としては、例えば、機械的衝撃を加えて剥離する方法、熱を加えて熱応力を利用して剥離する方法、超音波等の振動を加えて剥離する方法などが挙げられる。剥離によって、半導体膜 14 を自立膜として得ることができる。あるいは、半導体膜 14 を別の支持基板に転載することもできる。

[0041] こうして自立膜として得られた半導体膜 14 は、欠損がないことが好ましく、また、膜表面において膜面積 $20\ \text{cm}^2$ 当たりのクラック数が 20 個以下であることが好ましい。特に限定されるものではないが、クラック数のカウントは、例えば工業用顕微鏡（ニコン製 ECLIPSE LV150N）を用いて行うことができる。その際、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、画像を取得してもよい。本実施形態では、長さ $50\ \mu\text{m}$ 以上のクラックのみ、クラックとしてカウントする。また、あるクラックから別のクラックまでの距離が $500\ \mu\text{m}$ 以下の場合は一

つのクラックとみなす。半導体膜 14 のサイズに関わらず、膜表面の全面でのクラック数を計測し、膜面積 20 cm^2 当たりのクラック数に換算する。

[0042] 以上説明した本実施形態の積層構造体 10 によれば、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜の製造時におけるクラック及び剥離不良の発生を抑制することができ、ひいては $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系半導体膜を歩留まりよく製造できる。そのメカニズムは、明確ではないが、半導体膜 14 の反り量を適正範囲内 ($20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $64\text{ }\mu\text{m}$ 以下) とすることで、半導体膜 14 に適度な応力がかかった状態となり、下地基板 12 から剥離しやすく且つ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上まで厚膜化してもクラックが生じにくくなったと考えられる。反り量が適正範囲の下限未満になると、半導体膜 14 にかかる応力が不足して、半導体膜 14 が下地基板 12 から部分的にしか剥離しなかったり、より強い力で剥離しようとした際にクラックが生じたりすることがある。反り量が適正範囲の上限を超えると、半導体膜 14 にかかる応力が大きくなりすぎて、下地基板 12 上の半導体膜 14 にクラックが生じることがある。

[0043] なお、本発明は上述した実施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。

実施例

[0044] 本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0045] [実施例 1] (ミスト CVD)

1. 積層構造体の作製

(1) 原料溶液の作製

塩酸に金属 Ga を添加し、室温で 4 週間攪拌することでガリウムイオン濃度が 3 mol/L となる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 65 mmol/L となるように水溶液を調整した。更に水酸化アンモニウムを添加して、pH を 4.0 となるように調整し、原料溶液とした。

[0046] (2) 成膜準備

図7に示した構成を有するミストCVD装置20において、上記(1)の原料溶液をミスト発生器22内に收容した。次に、下地基板12として $\phi 2$ インチ(面積 20.3 cm^2)のc面サファイア基板(厚さ 0.43 mm)をセットし、ノズル32の上端と下地基板12の下面との間の距離 d を 150 mm とした。ヒータ38により、ステージ36の温度を 520°C まで昇温させ、温度安定化のため30分保持した。次に、ガス導入口26に備えられた図示しない流量調節弁を開いてキャリアガスをミスト発生器22及び成長室30の内部に供給し、ミスト発生器22及び成長室30の雰囲気をキャリアガスで十分置換した後、キャリアガスの流量を 1.8 L/min に調節した。ここでは、キャリアガスとして窒素ガスを用いた。

[0047] (3) 成膜

超音波振動子24によって原料溶液を霧化し、発生したミストをキャリアガスによって成長室30内に導入し、成長室30内で反応させることで下地基板12の下面に円形の半導体膜14を形成し、最終的に積層構造体10を得た。半導体膜14の膜表面の面積は、下地基板12の面積と一致した。成膜温度は 520°C 、成膜時間は300分であった。その後、積層構造体10の温度を室温まで下げた。

[0048] 2. 膜の評価

(1) 表面EDX

得られた膜の表面のEDX測定を実施した結果、Ga、Oのみが検出された。これにより、得られた半導体膜14はGa酸化物であることが分かった。

[0049] (2) EBSD

半導体膜14のEBSD測定を行った。得られた逆極点図方位マッピングから、半導体膜14は基板法線方向にc軸配向、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。これらより、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ からなる配向膜が形成されていることが示された。

[0050] (3) 反り測定

〔発明を実施するための形態〕の欄に記載の方法にて半導体膜14の反り量 α 、反り量 β 、線分POの長さ及び線分ROの長さを測定した。その結果を表1に示す。表1には、反り量の大小割合（反り量 α 、 β のうち大きい方の値に対する小さい方の割合）も示した。

[0051] (4) 膜厚

〔発明を実施するための形態〕の欄に記載の方法にて半導体膜14の平均膜厚を算出した。すなわち、膜厚の測定は、エリプソメーター（ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製M-2000D）によって行った。測定位置は、図2の点G、A、B、C、Dの合計5点とした。そして、5点で測定した膜厚の平均値を平均膜厚とした。その結果を表1に示す。

[0052] (5) 剥離歩留まり、クラック歩留まりおよび総合歩留まりの評価

積層構造体10の半導体膜14を超音波振動（周波数45kHz）により下地基板12から剥離した。完全に剥離したものを良品、剥離しなかったものや一部しか剥離しなかったものを不良品とし、剥離歩留まり[%] = 剥離良品数 / (剥離良品数 + 剥離不良品数) × 100の式より剥離歩留まりを算出した。剥離歩留まり結果を表1に示す。また、剥離した後の半導体膜14（ただし、剥離良品のみ）について、〔発明を実施するための形態〕の欄で述べた方法によりクラックを観察し、クラック歩留まりを評価した。すなわち、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。半導体膜14のサイズに関わらず、膜表面の全面でのクラック数を計測し、膜面積20cm²あたりに換算した。膜面積20cm²あたりのクラック数が20個以下を良品、それ以外を不良品とし、クラック歩留まり[%] = クラック良品数 / (クラック良品数 + クラック不良品数) × 100の式よりクラック歩留まりを算出した。ク

ラック歩留まり結果を表1に示す。そして、総合歩留まり [%] = 剥離歩留まり × クラック歩留まり / 100 の式より総合歩留まりを算出したところ、75%であった。

[0053] [実施例2] (ミストCVD)

下地基板12として、φ2インチのc面サファイア基板の裏面に多結晶の Al_2O_3 層を形成し、裏面を鏡面仕上げにして凸状に反った基板を用いた。基板の作製方法を下記に示す。

[0054] 原料粉体として Al_2O_3 粉体（住友化学製 AKP-20）、基板としてサファイア（直径50.8mm（2インチ）、厚さ1.00mm、c面、オフ角0.2°）を用いて、図9に示されるAD（エアロゾルデポジション）装置40により種基板（サファイア基板）上に Al_2O_3 からなるAD膜を形成した。図9に示されるAD装置40は、大気圧より低い気圧の雰囲気下で原料粉末を基板上に噴射するAD法に用いられる装置として構成されている。このAD装置40は、原料成分を含む原料粉末のエアロゾルを生成するエアロゾル生成部42と、原料粉末をサファイア基板41に噴射して原料成分を含む膜を形成する成膜部50とを備えている。エアロゾル生成部42は、原料粉末を収容し図示しないガスボンベからのキャリアガスの供給を受けてエアロゾルを生成するエアロゾル生成室43と、生成したエアロゾルを成膜部50へ供給する原料供給管44と、エアロゾル生成室43及びその中のエアロゾルに10～100Hzの振動数で振動が付与する加振器45とを備えている。成膜部50は、サファイア基板41にエアロゾルを噴射する成膜チャンバ52と、成膜チャンバ52の内部に配設されサファイア基板41を固定する基板ホルダ54と、基板ホルダ54をX軸－Y軸方向に移動するX－Yステージ53とを備えている。また、成膜部50は、先端にスリット57が形成されエアロゾルをサファイア基板41へ噴射する噴射ノズル56と、成膜チャンバ52を減圧する真空ポンプ58とを備えている。

[0055] AD成膜条件は以下のとおりとした。すなわち、キャリアガスは N_2 とし、長辺5mm×短辺0.3mmのスリットが形成されたセラミックス製のノズ

ルを用いた。ノズルのスキャン条件は、 0.5 mm/s のスキャン速度で、スリットの長辺に対して垂直且つ進む方向に 5.5 mm 移動、スリットの長辺方向に 5 mm 移動、スリットの長辺に対して垂直且つ戻る方向に 5.5 mm 移動、スリットの長辺方向且つ初期位置とは反対方向に 5 mm 移動、とのスキャンを繰り返し、スリットの長辺方向に初期位置から 5.5 mm 移動した時点で、それまでとは逆方向にスキャンを行い、初期位置まで戻るサイクルを1サイクルとし、これを400サイクル繰り返した。室温での1サイクルの成膜において、搬送ガスの設定圧力を 0.06 MPa 、流量を 5 L/min 、チャンバ内圧力を 100 Pa 以下に調整した。このようにして形成したAD膜は厚み約 $70\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0056] AD膜を形成したサファイア基板をAD装置から取り出し、窒素雰囲気中で 1650°C にて4時間アニールすることで、サファイア基板の裏面に多結晶の Al_2O_3 層を形成した。このようにして得た基板をセラミックスの定盤に固定し、AD膜を形成した側の面を砥石を用いて#6000まで研削して板面を平坦にした。次いで、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面を平滑化した。砥粒のサイズを $3\text{ }\mu\text{m}$ から $0.5\text{ }\mu\text{m}$ まで段階的に小さくしつつ、平坦性を高めた。その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨(CMP)により多結晶 Al_2O_3 層の鏡面仕上げ加工を行った。鏡面仕上げ後の多結晶 Al_2O_3 層の厚みは $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。その後、基板をセラミックスの定盤に固定し、サファイア基板の表面を砥石を用いて#6000まで研削して板面を平坦にした。次いで、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面を平滑化した。砥粒のサイズを $3\text{ }\mu\text{m}$ から $0.5\text{ }\mu\text{m}$ まで段階的に小さくしつつ、平坦性を高めた。その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨(CMP)により鏡面仕上げ加工を行った。研磨完了後の基板厚みは 0.80 mm であった。

[0057] 実施例2では、下地基板12として、以上のようにして作製して凸状に反った基板を用い、成膜時間を450分にしたこと以外は、実施例1と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表1に示す。実施例2で得られた半導体

膜14も、EDX測定からGa酸化物であること、EBSD測定から二軸配向のコランダム型結晶構造を有する配向膜であることが分かった。また、上述のように総合歩留まりを算出したところ93%であった。

[0058] [実施例3] (ミストCVD)

下地基板12として、φ2インチのc面サファイア基板の裏面に多結晶の Al_2O_3 層を形成し、裏面を研削することで加工変質層を導入して凸状に反った基板を用いた。基板の作製方法を下記に示す。

[0059] 原料粉体として Al_2O_3 粉体（住友化学製 AKP-20）、基板としてサファイア（直径50.8mm（2インチ）、厚さ1.00mm、c面、オフ角0.2°）を用いて、図9に示されるAD装置40により種基板（サファイア基板）上に Al_2O_3 からなるAD膜を形成した。AD成膜条件は、実施例2と同様とした。

[0060] AD膜を形成したサファイア基板をAD装置から取り出し、窒素雰囲気中で1650℃にて4時間アニールすることで、サファイア基板の裏面に多結晶の Al_2O_3 層を形成した。このようにして得た基板をセラミックスの定盤に固定し、AD膜を形成した側の面を砥石を用いて#325まで研削して多結晶 Al_2O_3 層に加工変質層を導入した。#325研削後の多結晶 Al_2O_3 層の厚みは20μmであった。その後、基板をセラミックスの定盤に固定し、サファイア基板の表面を砥石を用いて#6000まで研削して板面を平坦にした。次いで、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面を平滑化した。砥粒のサイズを3μmから0.5μmまで段階的に小さくしつつ、平坦性を高めた。その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨（CMP）により鏡面仕上げ加工を行った。研磨完了後の基板厚みは0.45mmであった。

[0061] 実施例3では、下地基板12として、以上のようにして作製して凸状に反った基板を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表1に示す。実施例3で得られた半導体膜14も、EDX測定からGa酸化物であること、EBSD測定から二軸配向のコランダム型結晶構造

を有する配向膜であることが分かった。また、上述のように総合歩留まりを算出したところ85%であった。

[0062] [実施例4] (ミストCVD)

下地基板12として、 ϕ 2インチのc面サファイア基板(厚さ0.43mm)の裏面を#325まで研削することにより加工変質層を導入して凹状に反った基板を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表1に示す。実施例4で得られた半導体膜14も、EDX測定からGa酸化物であること、EBSD測定から二軸配向のコランダム型結晶構造を有する配向膜であることが分かった。また、上述のように総合歩留まりを算出したところ76%であった。

[0063] [実施例5] (ミストCVD)

下地基板12として、 ϕ 2インチのc面サファイア基板(厚さ0.43mm)の裏面を研磨材としてフジランダムWA(粒番号100 不二製作所製)を用いてブラスト処理することにより加工変質層を導入して凹状に反った基板を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表1に示す。実施例5で得られた半導体膜14も、EDX測定からGa酸化物であること、EBSD測定から二軸配向のコランダム型結晶構造を有する配向膜であることが分かった。また、上述のように総合歩留まりを算出したところ92%であった。

[0064] [実施例6] (ミストCVD)

下地基板12として、 ϕ 2インチのc面サファイア基板(厚さ1.00mm)の裏面にHVPEにてAlNを成膜することにより凹状に反った基板を用いた。基板の作製方法を下記に示す。

[0065] サファイア基板の裏面にHVPEにて1200℃でAlN膜を5 μ m成膜した。AlN成膜後に基板をセラミックスの定盤に固定し、サファイア基板の表面を砥石を用いて#6000まで研削して板面を平坦にした。次いで、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面を平滑化した。砥粒のサイズを3 μ mから0.5 μ mまで段階的に小さくしつつ、平坦性を高めた。

その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨（CMP）により鏡面仕上げ加工を行った。研磨完了後の基板厚みは0.435 mmであった。

[0066] 実施例6では、下地基板12として、以上のようにして作製して凹状に反った基板を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表1に示す。実施例6で得られた半導体膜14も、EDX測定からGa酸化物であること、EBSD測定から二軸配向のコランダム型結晶構造を有する配向膜であることが分かった。また、上述のように総合歩留まりを算出したところ85%であった。

[0067] [実施例7]（ミストCVD）

下地基板12として、φ2インチの複合下地基板を用いた。複合下地基板の作製方法を以下に示す。

[0068]（1）複合下地基板の作製

原料粉体として Cr_2O_3 粉体（ランクセス製 カラーサームグリーン）、基板としてサファイア（直径50.8 mm（2インチ）、厚さ2.00 mm、c面、オフ角0.2°）を用いて、図9に示されるAD装置40により種基板（サファイア基板）上に Cr_2O_3 からなるAD膜（配向前駆体層）を形成した。

[0069] AD成膜条件は以下のとおりとした。すなわち、キャリアガスは N_2 とし、長辺5 mm×短辺0.3 mmのスリットが形成されたセラミックス製のノズルを用いた。ノズルのスキャン条件は、0.5 mm/sのスキャン速度で、スリットの長辺に対して垂直且つ進む方向に5.5 mm移動、スリットの長辺方向に5 mm移動、スリットの長辺に対して垂直且つ戻る方向に5.5 mm移動、スリットの長辺方向且つ初期位置とは反対方向に5 mm移動、とのスキャンを繰り返し、スリットの長辺方向に初期位置から5.5 mm移動した時点で、それまでとは逆方向にスキャンを行い、初期位置まで戻るサイクルを1サイクルとし、これを500サイクル繰り返した。室温での1サイクルの成膜において、搬送ガスの設定圧力を0.06 MPa、流量を6 L/min、チャンバ内圧力を100 Pa以下に調整した。このようにして形成したAD

膜は厚み約100 μ mであった。

[0070] AD膜を形成したサファイア基板をAD装置から取り出し、窒素雰囲気中で1700℃にて4時間アニールした。このようにして得た基板をセラミックスの定盤に固定し、AD膜を形成した側の面を砥石を用いて#6000まで研削して板面を平坦にした。次いで、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面を平滑化した。砥粒のサイズを3 μ mから0.5 μ mまで段階的に小さくしつつ、平坦性を高めた。その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨(CMP)により鏡面仕上げ加工を行い、複合下地基板を得た。加工後の算術平均粗さRaは0.1nm、研削、研磨量は50 μ mであり、研磨完了後の基板厚みは2.05mmとなった。なお、AD膜を形成した側の面を「表面」と称することとする。

[0071] (2) 配向層の評価

(2a) 断面EDX

エネルギー分散型X線分析器(EDX)を用いて基板主面に直交する断面の組成分析を実施した。その結果、複合下地基板の表面から深さ約20 μ mまでの範囲ではCr、Oのみが検出された。Cr、Oの比率は約20 μ mの範囲ではほぼ変化がなく、約20 μ mの厚みを有するCr酸化物層が形成されていることが分かった。また、そのCr酸化物層から更に深さ30 μ mまで範囲ではCr、O、Alが検出され、Cr酸化物層とサファイア基板の間に約30 μ mのCr・Al酸化物層(傾斜組成層)を形成していることが分かった。Cr・Al酸化物層内ではCrとAlの比率が異なり、サファイア基板側ではAl濃度が高く、Cr酸化物層に近い側ではAl濃度が低下している様子が認められた。

[0072] (2b) 表面EBSD

電子線後方散乱回折装置(EBSD)(オックスフォード・インストゥルメンツ社製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Cr酸化物層で構成される基板表面の逆極点図方位マッピングを500 μ m×500 μ mの視野で実施した。こ

のEBSD測定 of 諸条件は以下のとおりとした。

[0073] <EBSD測定条件>

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

[0074] 得られた逆極点図方位マッピングから、Cr酸化物層は基板法線方向にc軸配向すると共に、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層であることが分かった。これらより、基板表面は α -Cr₂O₃からなる配向層が形成されていることが示された。以上のことから、複合下地基板の作製工程を模式的に示すと図10 (a) ~ (d) のようになる。

[0075] (2c) XRD

多機能高分解能X線回折装置（ブルカー・エイックスエス株式会社製、D8 DISCOVER）を用いて基板表面のXRDインプレーン測定を行った。具体的には基板表面の高さに合わせてZ軸を調整した後、（11-20）面に対してChi、Phi、 ω 、2 θ を調整して軸立てを行い、以下の条件にて2 θ - ω 測定を行った。

[0076] <XRD測定条件>

- ・管電圧：40 kV
- ・管電流：40 mA
- ・検出器：Tripple Ge (220) Analyzer
- ・Ge (022) 非対称反射モノクロメーターにて平行単色光化（半値幅28秒）したCuK α 線
- ・ステップ幅：0.001°
- ・スキャンスピード：1.0秒／ステップ

[0077] その結果、配向層のa軸長は4.961 Åであることがわかった。

[0078] 実施例 7 では、以上のようにして作製した複合下地基板の $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 配向層上に成膜したことで、成膜時間を 450 分にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表 1 に示す。実施例 7 で得られた半導体膜 14 も、EDX 測定から Ga 酸化物であること、EBSD 測定から二軸配向のコランダム型結晶構造を有する配向膜であることが分かった。また、上述のように総合歩留まりを算出したところ 94% であった。

[0079] [実施例 8] (HVPE)

図 8 に示した気相成長装置 60 において、下地基板 12 として実施例 2 と同様の方法で作製した凸状に反った基板を準備した。原料供給管 70 に塩化水素ガスを導入し、原料供給管 70 内で金属 Ga と塩化水素ガスを反応させて塩化ガリウムガスを生成し、その塩化ガリウムガスを原料供給管 70 から反応容器 62 内に供給した。また、酸化ガスとして酸素ガスを用い、キャリアガスとして N_2 ガスを用いた。成長温度は 550℃ とし、成膜時間は 80 分とした。これにより、下地基板 12 に半導体膜 14 が形成された積層構造体 10 を得た。その後の評価は実施例 1 と同様の方法で行った。結果を表 1 に示す。実施例 8 で得られた半導体膜 14 も、EDX 測定から Ga 酸化物であること、EBSD 測定から二軸配向のコランダム型結晶構造を有する配向膜であることが分かった。また、上述のように総合歩留まりを算出したところ 93% であった。

[0080] [比較例 1] (ミスト CVD)

成膜時間を 240 分にしたこと以外は、実験例 1 と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表 1 に示す。比較例 1 で得られた半導体膜 14 も、EDX 測定から Ga 酸化物であること、EBSD 測定から二軸配向のコランダム型結晶構造を有する配向膜であることが分かった。比較例 1 の総合歩留まりを上述のように算出したところ 59% であり、実施例 1 と比較して総合歩留まりが悪かった。

[0081] [比較例 2] (ミスト CVD)

下地基板 12 として、 $\phi 2$ インチの c 面サファイア基板の裏面に多結晶の

Al_2O_3 層を形成し、裏面を鏡面仕上げにして凸状に反った基板を用いた。基板の作製方法を下記に示す。

[0082] 原料粉体として Al_2O_3 粉体（住友化学製 AKP-20）、基板としてサファイア（直径50.8mm（2インチ）、厚さ1.00mm、c面、オフ角0.2°）を用いて、図9に示されるAD装置40により種基板（サファイア基板）上に Al_2O_3 からなるAD膜を形成した。AD成膜条件は、実施例2と同様とした。

[0083] AD膜を形成したサファイア基板をAD装置から取り出し、窒素雰囲気中で1650℃にて4時間アニールすることで、サファイア基板の裏面に多結晶の Al_2O_3 層を形成した。このようにして得た基板をセラミックスの定盤に固定し、AD膜を形成した側の面を砥石を用いて#6000まで研削して板面を平坦にした。次いで、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面を平滑化した。砥粒のサイズを3μmから0.5μmまで段階的に小さくしつつ、平坦性を高めた。その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨（CMP）により多結晶 Al_2O_3 層の鏡面仕上げ加工を行った。鏡面仕上げ加工後の多結晶 Al_2O_3 層の厚みは20μmであった。その後、基板をセラミックスの定盤に固定し、サファイア基板の表面を砥石を用いて#6000まで研削して板面を平坦にした。次いで、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面を平滑化した。砥粒のサイズを3μmから0.5μmまで段階的に小さくしつつ、平坦性を高めた。その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨（CMP）により鏡面仕上げ加工を行った。研磨完了後の基板厚みは0.45mmであった。

[0084] 比較例2では、下地基板12として、以上のようにして作製して凸状に反った基板を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表1に示す。比較例2で得られた半導体膜14も、EDX測定からGa酸化物であること、EBSD測定から二軸配向のコランダム型結晶構造を有する配向膜であることが分かった。比較例2の総合歩留まりを上述のように算出したところ58%であり、実施例1と比較して総合歩留まりが悪か

った。

[0085] [比較例3] (ミストCVD)

下地基板12として、φ2インチのc面サファイア基板(厚さ0.43mm)の裏面を#325まで研削することにより加工変質層を導入して凹状に反った基板を用い、成膜時間を360分にしたこと以外は、実施例1と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表1に示す。比較例3で得られた半導体膜14も、EDX測定からGa酸化物であること、EBSD測定から二軸配向のコランダム型結晶構造を有する配向膜であることが分かった。比較例3の総合歩留まりを上述のように算出したところ58%であり、実施例1と比較して総合歩留まりが悪かった。

[0086] [比較例4] (ミストCVD)

下地基板12として、φ2インチのc面サファイア基板(厚さ1.00mm)の裏面にHVPEにてAlNを成膜し、その後研削することによりAlN膜に加工変質層を導入して凹状に反った基板を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で成膜・評価を行った。基板の作製方法を下記に示す。

[0087] サファイア基板の裏面にHVPEにて1200℃でAlN膜を成膜した。AlN成膜後に基板をセラミックスの定盤に固定し、AlN膜成膜面を砥石を用いて#325まで研削して加工変質層を導入した。研削後のAlNの膜厚は5μmであった。その後、サファイア基板の表面を砥石を用いて#6000まで研削して板面を平坦にした。次いで、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面を平滑化した。砥粒のサイズを3μmから0.5μmまで段階的に小さくしつつ、平坦性を高めた。その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨(CMP)により鏡面仕上げ加工を行った。鏡面仕上げ後の基板厚みは0.435mmであった。

[0088] 比較例4では、下地基板12として、以上のようにして作製して凹状に反った基板を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で成膜・評価を行った。結果を表1に示す。比較例4で得られた半導体膜14も、EDX測定からGa酸化物であること、EBSD測定から二軸配向のコランダム型結晶構造

を有する配向膜であることが分かった。比較例４の総合歩留まりを上述のように算出したところ５９％であり、実施例１と比較して総合歩留まりが悪かった。

[0089] [表1]

	反り形状	反り量			線分の長さ		膜厚 (μm)	歩留まり		
		α (μm)	β (μm)	大小割合 (%)	PO (mm)	RO (mm)		剥離 (%)	クラック (%)	総合 (%)
実施例1	凸状	21.0	20.8	99.0	1	2	10.2	77	98	75
実施例2	凸状	30.8	31.1	99.0	0	2	15.2	97	96	93
実施例3	凸状	63.9	63.6	99.5	3	0	10.3	99	86	85
実施例4	凹状	20.5	21.3	96.2	2	1	10.6	77	99	76
実施例5	凹状	30.8	30.1	97.7	2	0	10.7	97	95	92
実施例6	凹状	63.6	63.8	99.7	1	3	10.5	99	86	85
実施例7	凸状	31.4	30.4	96.8	0	1	15.4	99	95	94
実施例8	凸状	30.4	30.9	98.4	3	1	14.3	98	95	93
比較例1	凸状	17.8	17.3	97.2	1	1	8.6	60	99	59
比較例2	凸状	72.9	73.6	99.0	2	3	10.3	99	59	58
比較例3	凹状	16.9	17.2	98.3	2	1	12.5	59	99	58
比較例4	凹状	69.7	69.2	99.3	2	3	10.7	99	60	59

[0090] 本出願は、２０２０年９月２４日に出願された日本国特許出願第２０２０－１５９６１１号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明は、例えばパワー半導体用材料などに利用可能である。

符号の説明

[0092] １０ 積層構造体、１２ 下地基板、１４ 半導体膜、１４a 表面、２０ ミストＣＶＤ装置、２２ ミスト発生器、２４ 超音波振動子、２６ ガス導入口、２８ ミスト供給管、３０ 成長室、３２ ノズル、３４ ガス排出口、３６ ステージ、３８ ヒータ、４０ ＡＤ装置、４１ サファイア基板、４２ エアロゾル生成部、４３ エアロゾル生成室、４４ 原料供

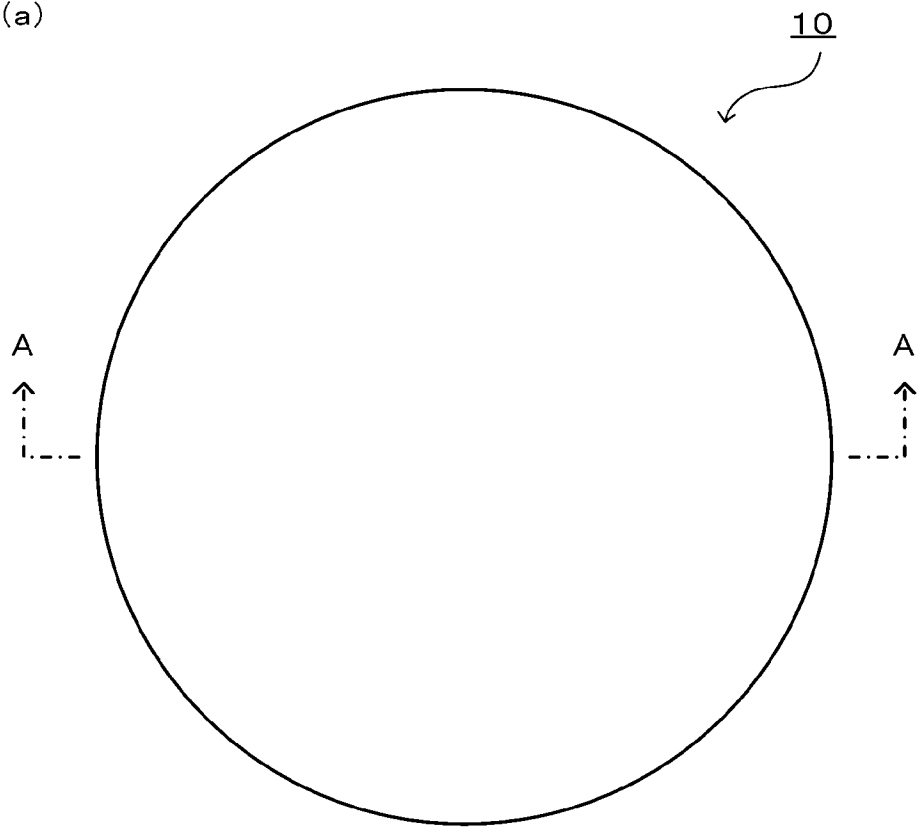
給管、４５ 加振器、５０ 成膜部、５２ 成膜チャンバ、５３ Ｘ－Ｙステージ、５４ 基板ホルダ、５６ 噴射ノズル、５７ スリット、５８ 真空ポンプ、６０ 気相成長装置、６２ 反応容器、６４ ヒータ、６６ キャリアガス供給管、６８ 酸化ガス供給管、７０ 原料供給管、７２ 収容部、７４ 排気管、７６ サセプタ。

請求の範囲

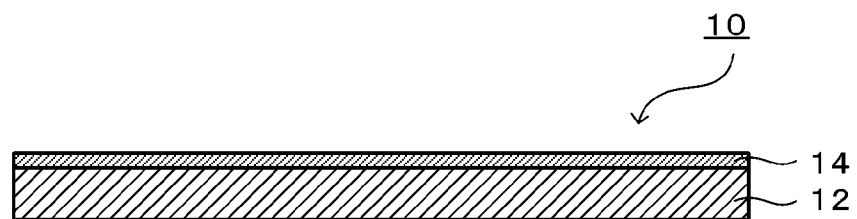
- [請求項1] 下地基板上に α -Ga₂O₃又は α -Ga₂O₃系固溶体からなるコランダム型結晶構造を有する半導体膜を備えた積層構造体であって、
前記半導体膜の平均膜厚が10 μ m以上であり、前記半導体膜は凸状又は凹状に反っており、前記半導体膜の反り量が20 μ m以上64 μ m以下である、
積層構造体。
- [請求項2] 前記半導体膜を平面視したときの平面視図形において、前記平面視図形の重心である点Gを通り互いに直交する2つの直線X、Yを引き、直線X上で点Gからそれぞれ20mm離れた2点A、Bと直線Y上で点Gからそれぞれ20mm離れた2点C、Dとを定め、前記半導体膜の表面における点Aと点Bとの間の曲線AB上の任意の点のうち線分ABまでの距離が最長となる点Pを定め、前記半導体膜の表面における点Cと点Dとの間の曲線CD上の任意の点のうち線分CDまでの距離が最長となる点Rを定め、線分ABと点Pとの距離を反り量 α 、線分CDと点Rとの距離を反り量 β としたとき、前記反り量 α 、 β を前記半導体膜の反り量とする、
請求項1に記載の積層構造体。
- [請求項3] 前記半導体膜の表面において点Gに対応する点Oを定めたとき、線分POの長さ及び線分ROの長さが10mm以下である、
請求項2に記載の積層構造体。
- [請求項4] 前記反り量 α 、 β のうち小さい方の値が大きい方の値の50%以上100%以下である、
請求項2又は3に記載の積層構造体。
- [請求項5] 前記半導体膜の反り量が30 μ m以上64 μ m以下である、
請求項1～4のいずれか1項に記載の積層構造体。

[図1]

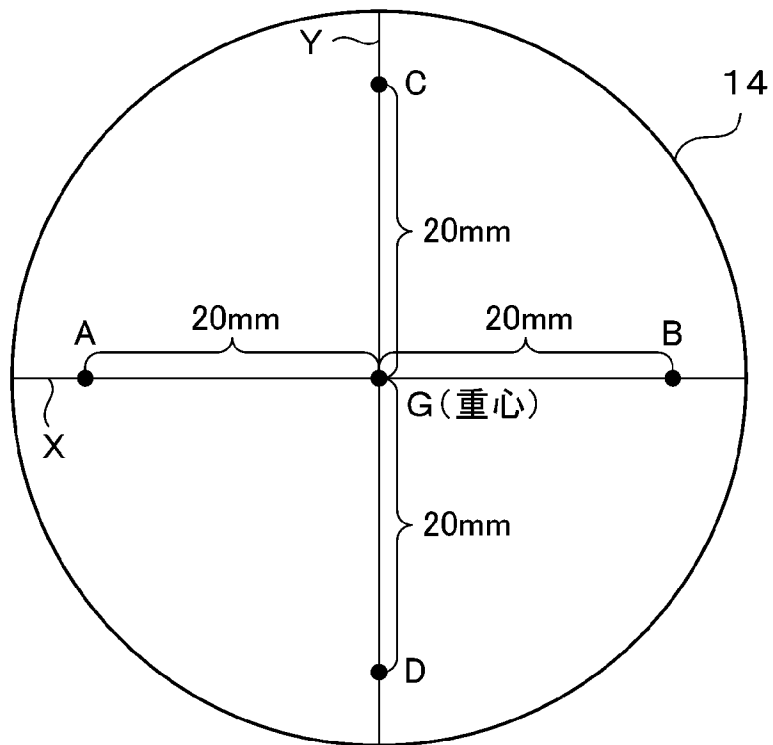
(a)



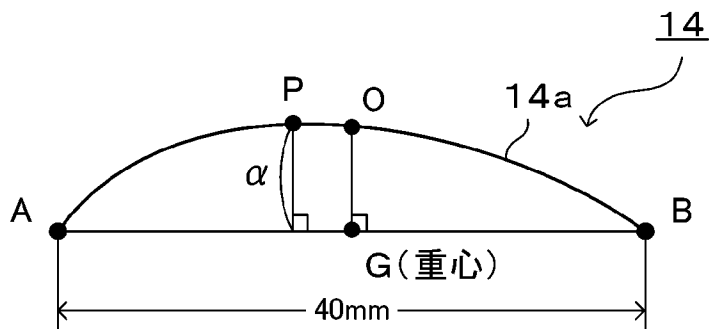
(b)



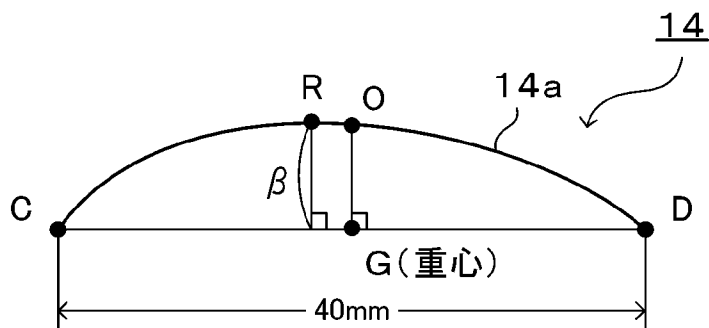
[図2]



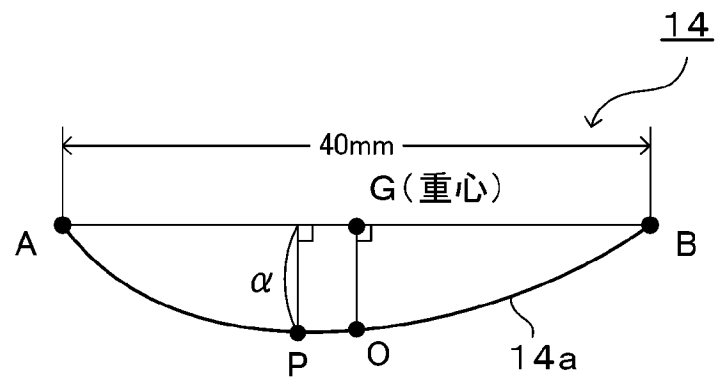
[図3]



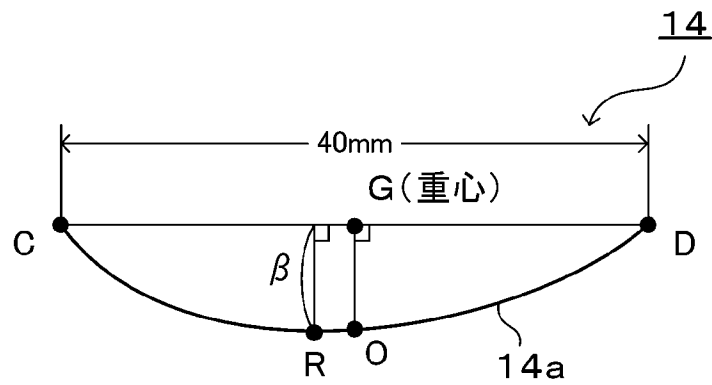
[図4]



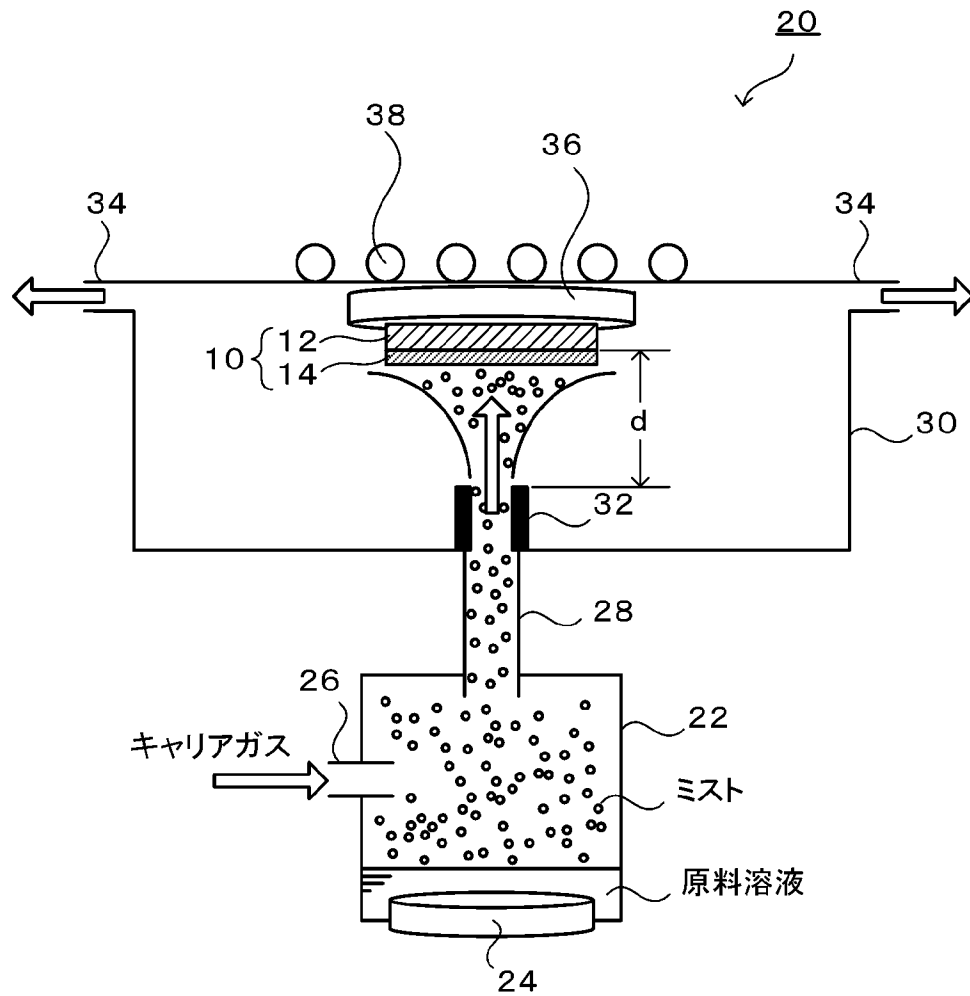
[図5]



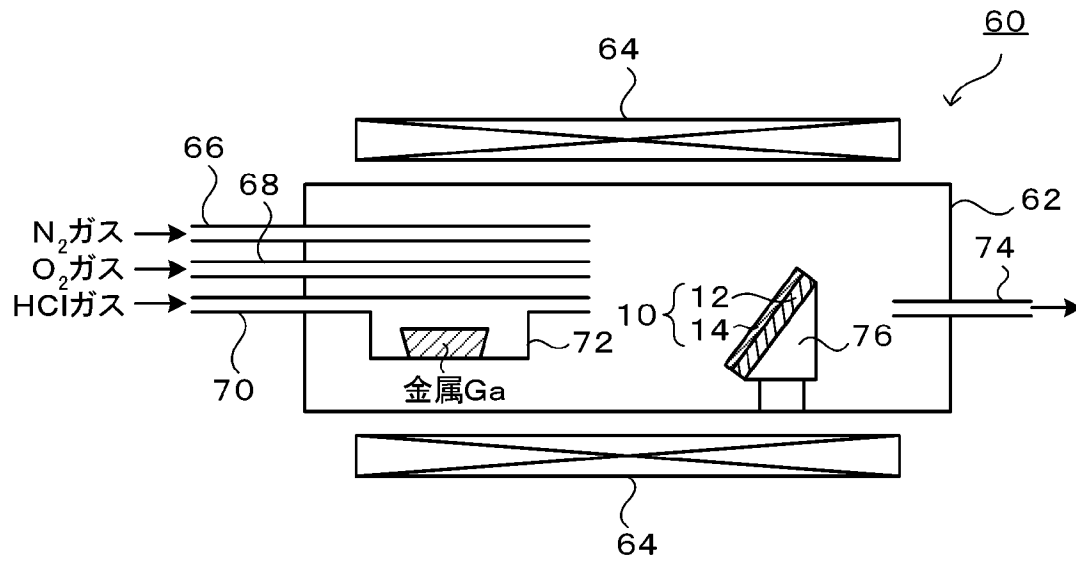
[図6]



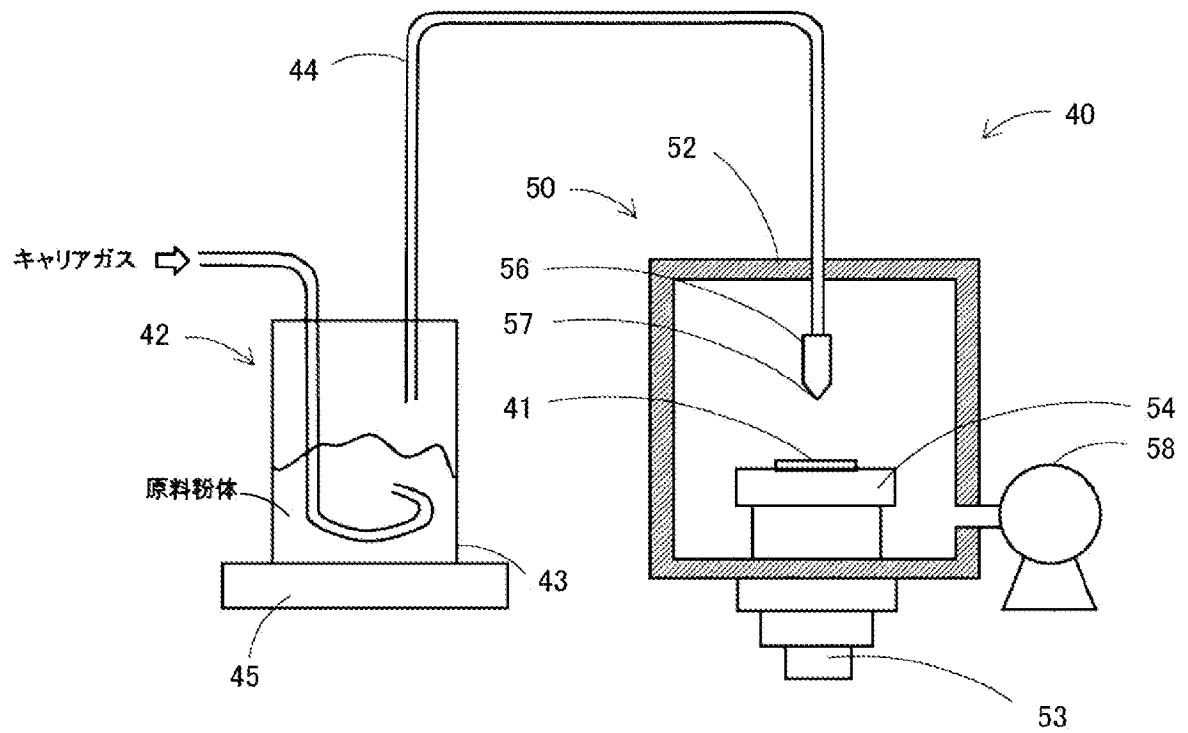
[図7]



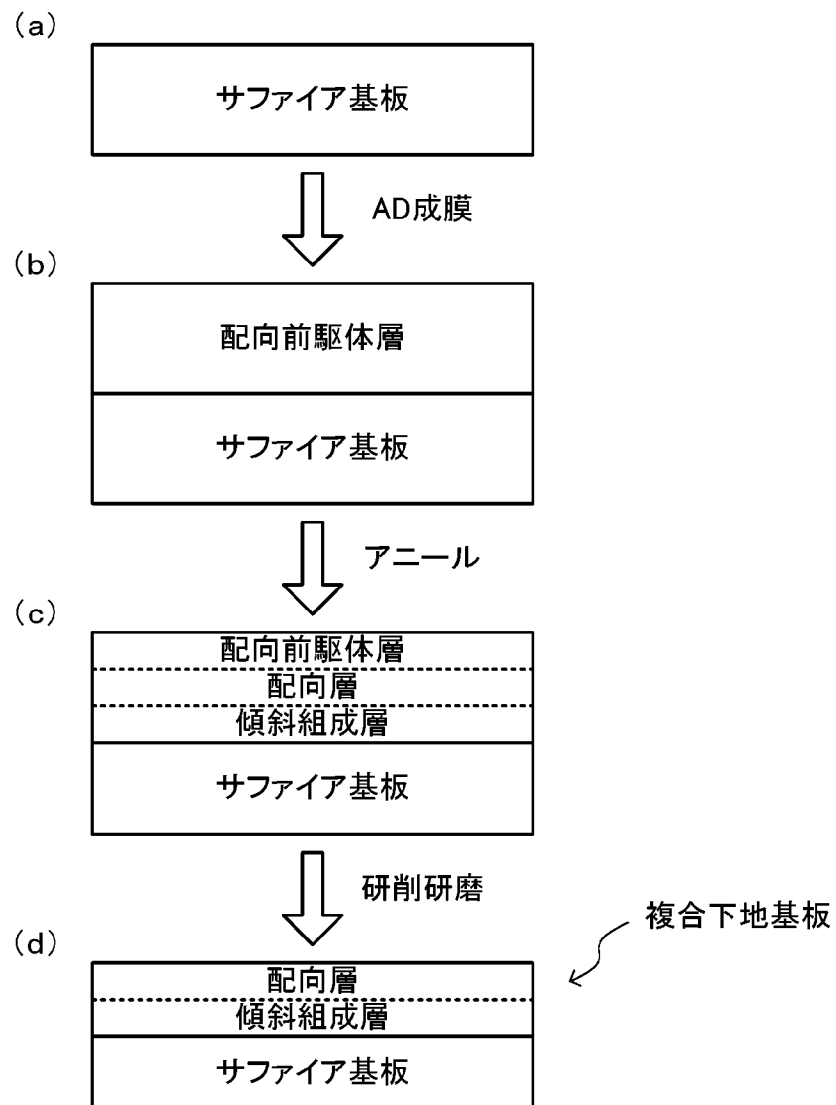
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/021939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C30B29/16 (2006.01) i, B32B9/00 (2006.01) i, C23C16/40 (2006.01) i, C30B25/14 (2006.01) i

FI: C30B29/16, C30B25/14, C23C16/40, B32B9/00 A

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, B32B9/00, C23C16/40, C30B25/14

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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

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.
A	JP 2016-157878 A (FLOSFIA INC.) 01 September 2016 (2016-09-01), entire text, all drawings	1-5
A	JP 2016-13932 A (TAMURA CORP.) 28 January 2016 (2016-01-28), entire text, all drawings	1-5
P, X	WO 2020/194763 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 01 October 2020 (2020-10-01), entire text, all drawings	1, 5
P, A		2-4

☐ 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
09.07.2021

Date of mailing of the international search report
27.07.2021

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/JP2021/021939

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-157878 A	01.09.2016	(Family: none)	
JP 2016-13932 A	28.01.2016	US 2015/0380500 A1 entire text, all drawings JP 5747110 B1 KR 10-2016-0002322 A TW 201600652 A TW 201840917 A	
WO 2020/194763 A1	01.10.2020	(Family: none)	

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; B32B 9/00(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i; C30B 25/14(2006.01)i FI: C30B29/16; C30B25/14; C23C16/40; B32B9/00 A										
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; B32B9/00; C23C16/40; C30B25/14 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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 国際調査で利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） CAplus/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 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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								
A	JP 2016-157878 A (株式会社 F L O S F I A) 01.09.2016 (2016 - 09 - 01) 全文, 全図	1-5								
A	JP 2016-13932 A (株式会社タムラ製作所) 28.01.2016 (2016 - 01 - 28) 全文, 全図	1-5								
P, X	WO 2020/194763 A1 (日本碍子株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) 全文, 全図	1, 5								
P, A		2-4								
☐ 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 09.07.2021		国際調査報告の発送日 27.07.2021								
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） 宮崎 園子 4G 9277 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/JP2021/021939

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-157878	A	01.09.2016	(ファミリーなし)	
JP	2016-13932	A	28.01.2016	US 2015/0380500	A1
				全文, 全図	
				JP 5747110	B1
				KR 10-2016-0002322	A
				TW 201600652	A
				TW 201840917	A
WO	2020/194763	A1	01.10.2020	(ファミリーなし)	