

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/147101 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/16 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059242
- (22) 国際出願日: 2015年3月25日(25.03.2015)
- (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 2014-062483 2014年3月25日(25.03.2014) JP
特願 2014-160311 2014年8月6日(06.08.2014) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 大島 祐一(Oshima, Yuichi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). ガルシア ビジョラ エンカルナシオン アントニア(Garcia Villora Encarnacion Antonia); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 島村 清史(Shi-

mamura, Kiyoshi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 相川 俊彦(AIKAWA, Toshihiko); 〒1710022 東京都豊島区南池袋2丁目12番5号第3中野ビル Tokyo (JP).

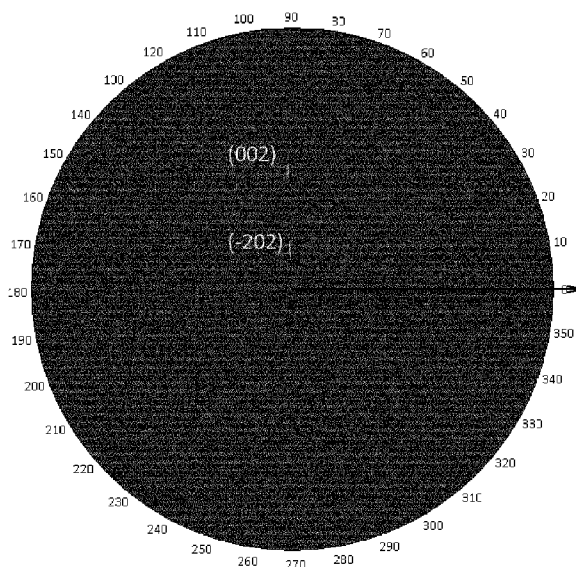
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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,

[続葉有]

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR β -Ga₂O₃ SINGLE CRYSTAL LAYER, SAPPHIRE SUBSTRATE HAVING β -Ga₂O₃ SINGLE CRYSTAL LAYER, FREE-STANDING β -Ga₂O₃ SINGLE CRYSTAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法、 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板、 β -Ga₂O₃自立単結晶及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an easy and low-cost manufacturing method for a β -Ga₂O₃ single crystal layer using vapor phase epitaxy, a sapphire substrate having a β -Ga₂O₃ single crystal layer, and a β -Ga₂O₃ free-standing single crystal, and a manufacturing method therefor. The problem can be solved by using a manufacturing method for a β -Ga₂O₃ single crystal layer characterized by using a single crystal substrate having a surface that has a similar atomic arrangement to the plane in which a β -Ga₂O₃ crystal epitaxially grows but is not rotationally symmetrical, and forming a β -Ga₂O₃ single crystal layer on the surface not having rotational symmetry. Also provided is a sapphire substrate having a β -Ga₂O₃ single crystal layer and a free-standing β -Ga₂O₃ single crystal and a manufacturing method therefor.

(57) 要約: 気相成長法で、容易かつ安価な β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法及び β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板、 β -Ga₂O₃自立単結晶及びその製造方法を提供することを課題とする。 β -Ga₂O₃結晶がエピタキシャル成長する面との原子配列の類似性を有するが回転対称性を有さない面を備える単結晶基板を用いて、前記回転対称性を有さない面上に β -Ga₂O₃単結晶層を形成す

ることを特徴とする β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法を用いることによって前記課題を解決できる。また、 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板及び β -Ga₂O₃自立単結晶並びにそれらの製造方法を提供する。

WO 2015/147101 A1

WO 2015/147101 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法、 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板、 β -Ga₂O₃自立単結晶及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法、 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板、 β -Ga₂O₃自立単結晶及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] β -Ga₂O₃は、高耐圧・低消費電力の次世代パワー半導体材料として、近年注目を集めている材料である。 β -Ga₂O₃の結晶構造は単斜晶系に属し、 β -ガリア構造と呼ばれ、空間群C2/mで表される。格子定数はそれぞれ $a=1.2214\text{ nm}$ 、 $b=0.30371\text{ nm}$ 、 $c=0.57981\text{ nm}$ であり、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=103.8^\circ$ である。 β -Ga₂O₃の高性能なパワー半導体デバイスを作製するためには結晶粒界などの結晶欠陥の少ない単結晶が必須である。また、前記単結晶は、経済性を満足するだけの十分な面積を持っている必要がある。そこで、様々な結晶成長方法が試みられている。

[0003] 例えば、特許文献1は、酸化ガリウム基板及びその製造方法に関するものであり、ゾルーゲル法による $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ 膜を形成して、酸化ガリウムと水素との反応を抑制して、酸化ガリウム基板の表面粗さの悪化を防ぎつつ、高い清浄度と基板表面の平坦性を実現可能な酸化ガリウム基板の製造方法と、酸化ガリウム基板が開示されている。

[0004] 特許文献2は、 β -Ga₂O₃単結晶膜付基板及びその製造方法に関するものであり、大口径のサファイア基板表面に液相エピタキシャル法によって育成された β -Ga₂O₃単結晶膜を有するとされ、発光ダイオードやレーザダイオードなどの発光素子として使われる窒化ガリウムの製造に用いられる大口径の β -Ga₂O₃単結晶膜付基板と、この基板を安価で簡易に製造するこ

とができる $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜付基板の製造方法を提供するとされている。しかしながら、明細書中に符号が付されているにも関わらず、図面が添付されていない。そして、この明細書を読む当業者が請求項に係る発明を実施できるかは不明である。

[0005] 特許文献3は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の成長方法に関するものであり、EFG (Edge-defined film-fed growth) 法を用いた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の成長方法であって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系種結晶を Ga_2O_3 系融液に接触させる工程と、種結晶を引き上げ、ネッキング工程を行わずに $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶を成長させる工程と、を含み、すべての方向において $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の幅が種結晶の幅の110%以下として、双晶化を効果的に抑えることのできる $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の成長方法が開示されている。

[0006] 特許文献4は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶に関するものであり、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶において、Si濃度を $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ mol } \%$ に変化させ、抵抗率が $2.0 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 、キャリア濃度が $5.5 \times 10^{15} \sim 2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲に制御するドーパントの添加濃度に応じて抵抗率を変化させて、バンドギャップがより大きく、紫外領域で発光する可能性がある $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶において、所定の抵抗率及びキャリア濃度を有する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶が開示されている。

[0007] 特許文献5は、酸化ガリウム単結晶基板及びその製造方法に関するものであり、面方位が実質的に $\langle 100 \rangle$ 方向である酸化ガリウム単結晶の(100)面を研磨して薄型化するラッピング加工と、平滑に研磨するポリッシング加工とを行い、更に化学機械研磨することで、酸化ガリウム単結晶の(100)面にステップとテラスとを形成して、原子レベルで平坦化された主面を有する酸化ガリウム単結晶基板を得て、原子レベルで平坦化された主面を有する酸化ガリウム単結晶基板の製造方法が開示されている。

[0008] 融液結晶成長法では、高品質な単結晶を製造可能である。具体的には、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系種結晶を融液に接触させて前記種結晶をゆっくり引き上げて、

単結晶を成長させる。このようにして製造した高品質単結晶基板にホモエピタキシャル成長を行えばデバイス作製のための所望の単結晶膜を得ることが出来る。しかし、現状では前記単結晶基板の製造技術が十分には確立されていないこともあって高価で数量も限られ、面積も必ずしも十分でないという問題がある。また、液相エピタキシャル法では安価で大口径のサファイア基板上に単結晶膜を形成可能なものの、溶媒として用いる鉛等による汚染の問題がある。

[0009] 一方、気相成長法は、高品質な膜を短時間で成膜でき、成膜プロセスを容易かつ短時間にできるというメリットがある。また、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の高品質な単結晶基板上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を気相成長させる報告はある。しかし、融液結晶成長法と同様に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の高品質な単結晶基板は、まだ、十分な量が流通しておらず、また高価であるので、量産工程で用いるのは適当でないという問題がある。

[0010] そこで、安価な異種基板上にヘテロエピタキシーにより $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を成長させることが試みられている。例えば、サファイアc面と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の (-201) 面は、酸素原子の配置が同じ三角配列をとり、原子間隔のミスマッチも約6.4%と小さいため、サファイア上に (-201) 配向の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を容易に結晶成長させることが可能である(図17参照)。また、サファイア基板は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 酸化物と同じ酸化物基板である。よって、サファイアは $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶成長基板として優れる。そのため、複数の報告例がある。

[0011] 成長方法としては、MBE等の気相成長法が用いられている。例えば、非特許文献1は、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法によるサファイアc面上での $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜成長の試みに関するものである。非特許文献2は、MOVPE(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy)法によるサファイアc面上での $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜成長の試みに関するものである。非特許文献3は、スパッタ法によるサファイアc面上での $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜成長の試みに関するものである。しかし、

いずれの場合でもサファイア c 面上での $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜成長は失敗に終わっている。いずれの場合も (-201) 配向の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が得られているが、面内の配向を調べてみると、 60° (以下「 $^\circ$ 」) ずつ回転した 6 種類の領域が発生してしまうためである。

[0012] また、別の安価な MgO 基板上でも $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜を製造することはできないか試みられている。例えば、非特許文献 4 は、MOVPE 法による MgO (100) 基板上の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (100) 膜成長の試みに関するものである。基板面内で 90° ずつ回転した 4 種類の領域が生じ、MgO 基板上での $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜製造は失敗に終わっている。非特許文献 5 は、MOVPE 法による MgO (110) 基板上の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-102) 膜成長の試みに関するものである。しかし、基板面内で 180° ずつ回転した 2 種類の領域が生じ、MgO 基板上での $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜成長は失敗に終わっている。その他にも、下の表 1 に示すような基板上にも、同表に示すような方位の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が、面内回転ドメインを伴って成長することが知られている。

[表1]

基板	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 主面	回転ドメイン数	文献
MgO (111)	(-201)	6	Materials Letters 87 (2012) 109-112
MgAl ₆ O ₁₀ (100)	(100)	4	Materials Letters 107 (2013) 83-85
a-sapphire	(-201)	6	Journal of Crystal Growth 349 (2012) 12-18
GaAs $(-111)_{\text{As}}$	(-201)	6	Phys. Status Solidi A 206, No. 2, 243-249 (2009)

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開 2014-031300 号公報

特許文献2：特開 2014-015366 号公報

特許文献3：特開 2013-103864 号公報

特許文献4：特開2011-236125号公報

特許文献5：特開2008-105883号公報

非特許文献

[0014] 非特許文献1：Takayoshi OSHIMA, Takeya OKUNO, and Shizuo FUJITA, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 7217

非特許文献2：Yu Lv, Jin Ma, Wei Mi, Caina Luan, Zhen Zhu, Hongdi Xiao, Vacuum 86 (2012) 1850

非特許文献3：Shinji Nakagomi, Yoshihiro Kokubun, J. Cryst. Growth 349 (2012) 12

非特許文献4：Lingyi Kong 1, Jin Ma, Caina Luan, Wei Mi, Yu Lv, Thin Solid Films 520 (2012) 4270

非特許文献5：Wei Mi, Jin Ma, Zhen Zhu, Caina Luan, Yu Lv, Hongdi Xiao, J. Cryst. Growth 345 (2012) 93

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 気相成長法で、容易かつ安価な β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法、 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板、 β -Ga₂O₃自立単結晶及びその製造方法を提供することを課題とする。併せて、サファイア基板上に結晶成長させられる β -Ga₂O₃結晶の結晶方位制御方法を提供することができる。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者は、上記事情を鑑みて、安価な異種基板であるサファイア上に β -Ga₂O₃単結晶層を製造することができれば、気相成長法で、容易かつ安価な β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法を提供することができると考えた。し

かし、サファイア c 面と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の一の結晶面は、酸素原子の配置がよく似ているため、サファイア上に (-201) 配向の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を容易に結晶成長させることが可能であるが、 c 面サファイア基板は高回転対称性を有しており、多結晶がどうしても形成されてしまう。様々な実験を行ううちに、サファイア c 面の酸素原子配列は 6 回対称面であるので、6 つの方向を向いた単結晶が同時に成長して、6 種類以上の単結晶グレインを有する多結晶が形成されるのではないかと考えた。そして、もしも 1 つの方向のみを向いた単結晶を成長させることができれば、単結晶を容易に成長させることができるのではないかと考えに至った。つまり、非特許文献 1～5 に示した例では、サファイア c 面、 $\text{MgO}(111)$ 、 $\text{MgO}(100)$ 、 $\text{MgO}(110)$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ 、 $\text{GaAs}(-111)_{\text{As}}$ は、それぞれの結晶構造自体、あるいはその面内における酸素原子配列がそれらの法線まわりにそれぞれ 6、6、4、2、4、6 回の回転対称性を有している。そして、それに対応してそれぞれ 6、6、4、2、4、6 種類の方向を向いた単結晶領域が生じていることに鑑みて、「基板表面の結晶面の回転対称性が $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の対応する面の対称性よりも高いと、基板面内で複数の等価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の対応する面が成り立つ結晶配置が可能になり、複数の方向を向いた単結晶領域からなるため、単結晶化が阻害されるという」基本原理に思い至った。これに基づき、基板表面の結晶面の回転対称性を低下させれば、生成する単結晶領域の向いている方向の種類数が少なくなり、仮に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同じ又はより回転対称性の低い基板面を選べば、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を得ることができることに想到した。また、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層だけでなく、多結晶層であっても、それに含まれる単結晶の方位（或いは、各種方位を取る単結晶の量的な割合又は分布）を制御することができることも見出した。しかしながら、結晶面における酸素原子の配置の類似性があるため初めてその面での $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶成長が望めるので、回転対称性を低下させても、この類似性を維持することが好ましい。そこで、サファイア c 面に対して様々な角度で切断して、類似性を維持しつつ回転対称性の無い面を

探索し、この切断面上で結晶成長させた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜が単結晶層であることを見出した。

[0017] ところで、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は融液成長による基板の製造が可能であり、現状、4インチまでの基板が報告されている。将来的には6インチ以上の大面積化が必要といわれている。しかし、融液成長においてさらなる大面積化を行うのは容易ではない。なぜなら、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の融液成長にはイリジウム等の貴金属を坩堝や成長用治具として用いる必要があり、それらが結晶の大型化に伴って指数関数的に極めて高価になってしまうからである。本発明者は、本発明の方法を用いれば、大面積化に関してそのような制限は無いことに気付いた。すなわち、本発明の方法で $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を自立可能な程度に厚くしたうえで下地基板を除去することによって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の自立基板を製造することができる。大面積の下地基板を用いれば、大面積の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立基板を作ることができる。これにより、デバイスの表裏面に電極を有する、縦型構造のデバイス作製にも応用が可能となる。これらのことを見出して、本研究を完成した。

本発明は、以下の構成を有する。

[0018] (1) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶がエピタキシャル成長する面との原子配列の類似性を有するが回転対称性を有さない面を備える単結晶基板を用いて、前記回転対称性を有さない面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶層を形成することを特徴とする $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法。

(2) 前記基板がサファイア基板であることを特徴とする上記(1)に記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法。

[0019] (3) (0001)面に対してa軸方向に 5° 以上 25° 以下の所定の角度で前記サファイア基板を切断して、前記回転対称性を有さない面とし、当該面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶層を形成することを特徴とする上記(2)に記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法。ここで、前記所定の角度は、 5° 以上が好ましく、 6.5° 以上が更に好ましく、 8° 以上が最も好ましい。類似性が減少すること又は別の回転対称性が増加する場合があるので、前記所定

の角度は、 25° 以下が好ましく、 20° 以下が更に好ましく、 15° 以下が最も好ましい。

(4) 蒸着法、スパッタ法、MOCVD法、MBE法及びHVPE法のいずれか一の方法により、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶をヘテロエピタキシャル成長させて、前記回転対称性を有さない面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶層を形成することを特徴とする上記(1)から(3)のいずれかに記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法。

[0020] (5) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶がエピタキシャル成長する面との原子配列の類似性を有するが回転対称性を有さない面を持つサファイア基板と、前記サファイア基板の前記回転対称性を有さない面上に形成された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶層と、を有することを特徴とする $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板。

(6) 前記 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶層は、前記回転対称性を有さない面からの厚さが 300nm 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記(5)に記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板。

(7) 前記 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶層は、前記回転対称性を有さない面からの厚さが $100\mu\text{m}$ 超であることを特徴とする上記(5)又は(6)に記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板。

(8) 前記 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶層が平面視でほぼ円形に形成された場合、その直径が2インチ以上であることを特徴とする上記(5)から(7)のいずれかに記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板。

[0021] (9) 前記回転対称性を有さない面は、サファイア基板の(0001)面からa軸方向に 5° 以上 25° 以下の角度で傾斜した面から形成されており、当該面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶層がそれに対応する面において成長し成膜されていることを特徴とする上記(5)から(8)のいずれかに記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板。

(10) 前記回転対称性を有さない面が、(0001)面に対してa軸方向に 5° 以上 25° 以下の所定の角度でサファイア基板を切断して形成されていることを特徴とする上記(9)に記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサフ

ファイア基板。

(11) 厚さが100 μ m超であり、気相成長法で製造されたことを特徴とする β -Ga₂O₃自立単結晶。

[0022] (12) β -Ga₂O₃結晶がエピタキシャル成長する面との原子配列の類似性を有するが回転対称性を有さない面を備えるサファイア基板を用いて、前記回転対称性を有さない面上に β -Ga₂O₃結晶を100 μ m超の厚さに結晶成長させて、 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板を作製する工程と、前記 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板からサファイア基板を除去して、厚さが100 μ m超の β -Ga₂O₃自立単結晶を作製する工程と、を有することを特徴とする β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法。

(13) 上記(12)に記載の β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法により製造された、厚さが100 μ m超の β -Ga₂O₃自立単結晶を種結晶として結晶成長させて、厚さが1mm超の β -Ga₂O₃単結晶インゴットを作製する工程と、前記 β -Ga₂O₃自立単結晶インゴットを切断して、厚さ100 μ m以上の複数の β -Ga₂O₃自立単結晶を作製する工程を有することを特徴とする β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法。

(14) 上記(12)又は(13)の方法で製造された β -Ga₂O₃自立単結晶の少なくとも片面を研磨する工程を含むことを特徴とする、 β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法。

(15) 原子配列に類似性を有する基板表面にエピタキシャル成長させる β -Ga₂O₃結晶層を製造する方法において、前記基板表面の回転対称性を変化させることにより、異なる結晶方位を備える β -Ga₂O₃単結晶からなる領域がある場合、それぞれの結晶方位に属する領域の割合を変化させることを特徴とする β -Ga₂O₃結晶層の製造方法。

[0023] (16) 異種基板上にヘテロエピタキシーにより対象物質の結晶を成長させる方法において、異種基板の被成長面及び対象物質の結晶の成長する面の類似性を求める工程と、前記類似性が所定の基準以上であるかを判定する工程と、基準値以上であった場合に、前記異種基板の被成長面及び前記対象物

質の結晶の成長する面の回転対称性を求める工程と、前記被成長面の回転対称性が前記成長する面の回転対称性よりも高いか否かを判定する工程と、前記被成長面の回転対称性がより高かった場合に、前記被成長面に対して所定の角度だけ傾斜した面を新たな被成長面とする工程と、を含む、対象物質の結晶の成長する面内の方位分布を制御することができる異種基板上にヘテロエピタキシーにより対象物質の結晶を成長させる方法。ここで、前記異種基板の種類は、例えばサファイアであってよく、前記対象物質の結晶は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であってよい。前記被成長面は、サファイアの(0001)面であってよく、前記対象物質の結晶の成長する面は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の(-201)面であってよい。前記所定の角度は、 5° 以上であってよく、 25° 以下であってよい。また、その所定の角度の傾斜は、a軸方向であってよく、m軸方向であってよい。また、a軸方向及びm軸方向の中間の如何なる方向であってよい。前記所定の角度は、前記傾斜の方向と組合せることができ、例えば、a軸方向に 5° 以上、m軸方向に 10° 以上、a軸方向に 25° 以下、m軸方向に 20° 以下のように表現することもできる。尚、上記方法は、サファイアの(0001)面以外の面を用いることもでき、本明細書(表1を含む)に記載したMgO等の他の種類の材料、また、本明細書(表1を含む)に記載したそれぞれの材料のそれぞれの面に対して行うことができる。また、前記新たな被成長面に対応する前記対象物質の結晶の成長する面が新たに規定されてもよい。

発明の効果

[0024] 本発明の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法は、回転対称性を有さない面を備える単結晶基板を用いて、前記回転対称性を有さない面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を形成する構成なので、気相成長法で、容易かつ安価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法を提供することができる。これにより、大面積な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピウェハを安価で製造することができる。更に、高耐圧・低消費電力の高性能な次世代パワー半導体デバイスを作製できる。

[0025] 本発明の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層は、サファイア基板と、前記サファイア基

板上に形成された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層と、を有する構成なので、高品質で安価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を提供することができる。これにより、大面積な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピウェハを提供でき、容易にパワー半導体に応用できる。

[0026] 本発明の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶は、厚さが $100\mu\text{m}$ 超である構成なので、デバイス作製上必要なピンセット等での取り扱いが可能な自立基板とすることができる。この自立基板は、種々の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ デバイスの作製に用いることができる。例えば、マグネシウムや鉄等を添加して半絶縁性の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立基板とすれば、その上に横型デバイスを作製できる。また、例えばシリコンやスズ等を添加することで自立基板に半導体性を付与することにより、自立基板の表裏面に電極を有する、縦型構造のデバイスを作製することもできる。また、この自立基板を種結晶として単結晶インゴットを成長させこれをスライスすることにより、複数の単結晶板を効率よく作製できる。

[0027] 本発明の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶の製造方法は、回転対称性を有さない面を備えるサファイア基板を用いて、前記回転対称性を有さない面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を $100\mu\text{m}$ 超の厚さに結晶成長させて、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板を作製する工程と、前記 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板からサファイア基板を除去して、厚さが $100\mu\text{m}$ 超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶を作製する工程と、を有する構成なので、自立基板として利用でき、安価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶を提供することができる。これにより、大面積な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピウェハを提供でき、容易にパワー半導体に応用できる。

[0028] 本発明の研磨 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶の製造方法は、先に記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶の製造方法により製造された、厚さが $100\mu\text{m}$ 超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶を種結晶として結晶成長させて、厚さが 1mm 超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶インゴットを作製する工程と、前記 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶インゴットを切断して、厚さ $100\mu\text{m}$ 以上の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶を作製する工程を有する構成なので、パワー半導体の製造工程の手間とコストを大幅に低減で

きる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1A]本発明の実施形態である β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板の一例を示す図であって、平面図である。

[図1B]本発明の実施形態である β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板の一例を示す図であって、側面図である。

[図2]本発明の実施形態である β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法の一例を示すフローチャート図である。

[図3A]サファイア基板の一例を示す図であって、斜視図である。

[図3B]サファイア基板の一例を示す図であって、平面図である。

[図3C]サファイア基板の一例を示す図であって、側面図である。

[図4A]切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、平面図である。

[図4B]切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、側面図である。

[図4C]切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、別の角度の側面図である。

[図5A]切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、平面図である。

[図5B]切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、側面図である。

[図5C]切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、別の角度の側面図である。

[図6A]切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、平面図である。

[図6B]切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、側面図である。

[図6C]切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、別の角度

の側面図である。

[図7]本発明の実施形態である β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法の一例を示す工程図である。

[図8]本発明の実施形態である β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法の別の一例を示す工程図である。

[図9] β -Ga₂O₃膜（実施例1）の ω -2 θ スキャンX線回折プロファイルである。

[図10]融液成長による β -Ga₂O₃自立基板の（002）極点図（pole figure）である。

[図11] β -Ga₂O₃膜（実施例1）の（002）極点図（pole figure）である。

[図12]得られた β -Ga₂O₃膜（比較例1）の ω -2 θ スキャンX線回折プロファイルである。

[図13] β -Ga₂O₃膜（比較例1）の（002）極点図（pole figure）である。

[図14] β -Ga₂O₃膜（実施例4）の（002）極点図（pole figure）である。

[図15] β -Ga₂O₃膜（実施例5）の（002）極点図（pole figure）である。

[図16] β -Ga₂O₃膜（実施例6）の（002）極点図（pole figure）である。

[図17] β -Ga₂O₃の結晶構造模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0030]（本発明の第1の実施形態）

（ β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板）

以下、添付図面を参照しながら、本発明の実施形態である β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法及び β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板を説明する。

図 1 A および図 1 B は、本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板の一例を示す図であって、図 1 A は平面図、図 1 B は側面図である。

[0031] 図 1 B に示すように、本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板 31 は、サファイア基板 21 と、サファイア基板 21 上に形成された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 と、を有して概略構成されている。サファイア基板 21 には、切断面 21a 若しくは形成方法を限定することなく形成された面 21a（以下、総称して「面 21a」という。）が形成されており、面 21a 上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 が成膜されている。面 21a の各コーナー（角）に、上面視で反時計回りに、P、Q、R、S、T、U と名付ける。以下図 3 A から図 6 C についても同様に名付ける。後述するように、PQRSTU の面 21a は、その法線方向の軸に対して回転対称性を有しない。

[0032] ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層)

図 1 A には、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 が平面視形状で六角形に描かれているが、便宜上のものであり、実際に六角形の結晶が成長されるわけではない。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の平面形状は用いるサファイア基板のそれによる。通常は円形か四角形状である。

[0033] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶のみからなる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 の膜厚 t は、300 nm 以上 100 μm 以下であることが好ましい。また、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 の径 d は 2 インチ以上であることが好ましい。これらにより、大面積な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピウェハを提供でき、容易にパワー半導体に応用できる。

[0034] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 は、対称性の低い単斜晶系に属する結晶構造を有する（図 17 参照）。この結晶は、 $[010]$ 軸周り以外では回転対称性を有さない。面内で回転対称性をもたない基板を用いることにより、その基板上に単結晶層を形成できる。

[0035] (サファイア基板)

サファイアは、 α -アルミナ (α - Al_2O_3) の結晶体である。その結晶構造は、図3 Aに示すように、近似的に（正確には菱面体晶系）に表される。ここで、 a_1 軸、 a_2 軸、 a_3 軸は何れも c 面に平行な軸であり、それぞれの方向を a_1 軸方向（ $[2-1-10]$ 方向）、 a_2 軸方向（ $[-12-10]$ 方向）、 a_3 軸方向（ $[-1-120]$ 方向）としているが、この結晶構造は3回の回転対称性を有しており、これら3つの軸のいずれも等価であるので、以下総称して a 軸方向（ $\langle 2-1-10 \rangle$ 方向）という。また、（ c 面は、 c 軸に垂直である。上述する面 $21a$ は、 a_1 軸方向にオフ角 θ_{21a} だけ c 面から傾斜する面（以下、「傾斜面」ともいう）を含んでよい。この面 $21a$ が c 面と交差したときにできる交差線は、 a_1 軸に垂直な $[0-110]$ 方向に延びる直線となり、この交差線を回転軸のようにして、 c 面からオフ角 θ_{21a} だけ回転した面に面 $21a$ は相当する。このとき、前記交差線に垂直で c 面に平行な a_1 軸は、前記交差線に垂直で面 $21a$ に平行な a_{21} 軸と、オフ角 θ_{21a} で交わることになる。このとき、オフ方向とは、 a_1 軸方向のことを意味することができ、3回の回転対称性を考慮すれば、 a 軸方向とも言える。サファイア基板21の面 $21a$ は、 c 面に対して a 軸方向（オフ方向）に 10° の角度 θ_{21a} （オフ角度）でサファイア基板21を切断又は他の方法により形成されている（図1 B）。

[0036] しかし、オフ角度はこの 10° に限られるものではなく、 c 面に対して、後述する種々の角度が考えられる。ここで、サファイア基板21の c 面に対する傾斜は、 a_1 軸（即ち、 a 軸）方向以外の方向に取ることができる。例えば、 a_1 軸及び a_2 軸の中間の m 軸方向である（図3 A参照）。更に、 a_1 軸及び m 軸の間の任意の方向（これらを総称して「オフ方向」という）が考えられる。即ち、面 $21a$ は、オフ方向及びオフ角度により規定できる。例えば、 a 軸方向等を含むオフ方向に 5° 以上 25° 以下の所定の角度（オフ角度）でサファイア基板21を切断又は他の方法により形成することができる。

[0037] β - Ga_2O_3 単結晶層11は、サファイア基板21の面 $21a$ 上にエピタ

キシャル成長する。仮に面 $21a$ が c 面であれば、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の (-201) 面が前記面 $21a$ 上において成長する。一方、面 $21a$ が c 面からオフ方向にオフ角度だけ傾斜して形成されているならば、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の対応する面が前記面 $21a$ 上において成長する。この $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の対応する面は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の (-201) 面から対応するオフ方向にオフ角度だけ傾斜された面である。具体的には、サファイア基板の c 面に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層が形成された場合、その c 面からオフ方向にオフ角で形成された面 $21a$ と平行又は等価な面により形成された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を切った面に相当する面（以下「対応する面」という）が、前記面 $21a$ 上にエピタキシャル成長される。このようにして、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の (-201) 面が c 面に平行になるように $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶がエピタキシャル成長する。

尚、ここで、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の対応する面には、6種類ある。上述するように、 c 面の酸素原子配列は6回の回転対称性がある一方、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の (-201) 面は回転対称性がないためである。そして、 c 面上ではこれらの6種類の単結晶領域は、それぞれ同等の速度で成長するので、結果として1種類の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を得ることが困難である。しかしながら、後述するように、上記オフ方向及びオフ角によって規定される上記 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の対応する面の6種類は、いずれか1種類が支配的に生成及び／又は成長すると考えられ、それによって $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を容易に形成することができる。言い換えると、オフ方向及びオフ角を変えると、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の対応する6種類の面において、結晶生成及び／又は結晶成長速度がそれぞれに変化し、ある条件を満たせば、1種類の面の結晶生成及び／又は結晶成長速度が支配的になると考えられる。

[0038] 再び、サファイア基板に話を戻す。上述するようなオフ方向及びオフ角の範囲内であれば、サファイア基板 21 の面 $21a$ は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の対応する面と、原子配列の類似性を備えるが、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶は、 $[010]$ 軸周り以外では回転対称性を有さないので、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の対応する

面は回転対称性を有せず、また、面 2 1 a も回転対称性を有しない。

オフ角度が 0° より大きく 5° 未満の場合には、面 2 1 a は結晶学的には回転対称性を有しないと言えるが、c 面の回転対称性の影響をより強く受け、工業的には回転対称性があるように機能するおそれがある。逆に、オフ角度が 25° 超の場合には、面 2 1 a の原子配列が成長する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の対応する面の原子配列と合わなくなったり（即ち、類似性が低い又は極めて低い又は無い）、面 2 1 a が別の高対称面に近づき、結晶学的には回転対称性を有しなくても、工業的には回転対称性があるように機能するおそれがある。

面 2 1 a の回転対称性は、オフ方向依存性があり、a 軸方向がより好ましいが、m 軸方向であっても、十分に低い回転対称性の面を得ることができる。

[0039] ここで、結晶の回転対称性とは、結晶学的には次のような意味である。すなわち、結晶をある軸の周りに所定の角度だけ回転させたとき、各原子の配置が回転前の配置と厳密に一致するとき、回転対称性があるという。その回転角度が $360^\circ / n$ ($n = 2, 3, 4, 6$) であるとき、その結晶は前記の軸の周りに n 回の回転対称性をもつという。前記の軸のことを n 回回転軸という。また、 n 回回転軸を法線とする結晶面を n 回の回転対称面という。 n 回の回転対称面は、その面内に、 n 個の等価な方向が $360^\circ / n$ の角度間隔で存在する。 n が大きいことを回転対称性が高いと称する。

また、回転対称性のずれは、次のように表現することもできる。まず、 $x y z$ 空間内に結晶を置く。 z 軸を着目する n 回回転対称軸と平行に定めると、 $x y$ 平面が n 回回転対称面となる。 $y z$ 面内で z 軸から y 軸に向かって角度 θ だけ傾いた軸を考え、 z' 軸と呼ぶ。結晶を z 軸の周りに $360^\circ / n$ の整数倍の角度 ϕ で回転させれば、結晶内の任意の原子は元の位置と完全に重なる。しかし、 z' 軸の周りに回転させた場合にはずれが生じる。ずれの大きさは、 $n = 2, 4, 6$ の場合には $\phi = 180^\circ$ のときに最大となる。そのずれは着目する原子の回転前の位置と z 軸との距離に対する比率として、次

のように表せる。

$$d_{180} = [2 (1 - \cos (2\theta))]^{1/2} \times 100 \quad [\%]$$

$n=3$ の場合には、 $\phi = 120^\circ$ 、 240° でずれが最大となり、その量は次のように表せる。

$$d_{120} = 3^{1/2} \times [3 - 2 \cos (\theta) - \cos (2\theta)]^{1/2} \times 100 \quad [\%]$$

サファイア c 面の上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を成長させる場合、問題になるのはサファイア c 面内の酸素原子配列 ($n=6$) と考えられる。例えば、 $\theta = 5^\circ$ のときは $d_{180} = 17.4\%$ となる。それゆえ、 d_{180} が概ね 20% 以上であれば、面内回転ドメインの発生を抑制し得るという意味において回転対称性が失われていると言ってよいかもしれない。もちろん、このような閾値はユニバーサルなものではなく、実際に結合に預かる原子の種類や個数、配置により大きく変わり得る。

[0040] さて、上記のような回転対称性を有する面から傾斜した（オフ角度を有する）傾斜面を考える。この場合、前記傾斜面の法線は、傾斜前の回転対称軸とは異なるから、この法線の周りに結晶を $360/n^\circ$ だけ回転しても、各原子の位置は回転前の位置とは厳密には一致しない。すなわち、厳密な意味では元の回転対称性は失われる。ただし、傾斜が小さければ各原子のずれは小さく、回転対称性は概ね保存されると言ってよい。 n 回の回転対称面である基板面に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が回転対称性を有さない配向で成膜される場合、基板面の n 個の等価な方向に沿って、 n 種類の異なる面内配向を有する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のドメインが同時に形成されうる。基板面が n 回対称面から傾斜している場合、オフ角度が微小であれば元の回転対称性が概ね保存されているので、依然として n 種類のドメインが概ね同じ割合で現れるであろう。しかしオフ角度が 0° から増大するに伴って回転対称性は失われ、特定の方向に沿ったドメインが優勢となり、ついには単一の配向になる（単結晶化）。ただし、そのためには成長層と基板との結晶構造の類似性が維持されていることが前提となる。以下、この類似性について述べる。

[0041] 異種基板上の結晶成長において、高品質な結晶層を得るためには、基板と結晶層との結晶構造の類似性が重要である。類似性というのは、さらに2つの要件に分けられる。一つは、結晶系が似通っているということである。二つ目は、その上で原子間隔が近いことである。例えば、サファイアc面と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の (-201) 面はいずれも三角格子状の酸素原子配列を有し、原子間距離のミスマッチも約6.4%と比較的小さい。すなわち、類似性が高い。それゆえ、サファイアc面上には (-201) 配向の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が容易に成長できる。しかし、上述した回転対称性のため、複数種の面内回転ドメインが生成する問題がある。即ち、上記の場合の類似性は、対象となる面が互いに相似な酸素原子配列を有するとき、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ とサファイアの面内格子定数をそれぞれ L_G 、 L_S とすれば、 $\delta = (L_G - L_S) / L_G$ を指標として考えることができる。 δ が約10%以内、15%以内、20%以内等の範囲内であれば、類似性があると言えるかもしれない。例えば、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の面内格子定数 $L_G = 0.2940\text{ nm}$ であり、サファイアの面内格子定数 $L_S = 0.2752\text{ nm}$ であるとき、 $\delta = (L_G - L_S) / L_G = (0.2940 - 0.2752) / 0.2940 = 0.064 (=6.4\%)$ であり、これらは十分に類似する。

[0042] 以上のように、回転対称性の無い基板面を用いることで、上述したように複数の種類の面内回転ドメインの形成を抑制することができる。ある程度以上のオフ角度とすることで、回転対称性が十分に失われ、好適な結果が得られる。しかし、オフ角度が大きすぎるとこの類似性が大きく失われることにより、別の面外配向のドメインが混入するなどの不具合が起こり得る。結局、サファイアc面に対して (-201) 配向の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜を形成する場合、オフ角度は $5 - 25^\circ$ 程度が好適と考えられる。これは、以下のように解釈することができる。

あるオフ角度で面内回転ドメインが形成されなくなるということは、基板結晶面に成長する結晶層が、ある特定の面内配向をとるときに、界面エネルギーが他の面内配向に比べて十分に小さくなるということである。サファイ

ア c 面基板に (-201) 配向の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を形成する場合、概ね 5° 以上の傾斜とすることで上記のエネルギー差が十分に大きくなり、面内回転ドメインが抑制されるようである。

また、その特定の配向が、他の面外配向よりも優勢になるということは、その特定の配向となった場合に界面エネルギーが他の面外配向に比べて十分小さいということである。これは上述した類似性が高いということと等価である。サファイア c 面基板に (-201) 配向の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を形成する場合、類似性の観点からはオフ角度がゼロの場合が最も良いと考えられる。オフ角度がゼロでない場合でも、 25° 程度までは他の配向に比べてエネルギー的に優勢であり、 (-201) 配向が維持され则认为られる。

なお、結晶層と基板面との界面エネルギーは、結晶層と基板面との結合にあずかる原子の種類と数、結合距離などに複雑に依存し、好適な傾斜角度範囲、すなわちある特定の配向の界面エネルギーが最小である角度範囲は、個別のケースで大きく変わり得る。具体的なエネルギー値の計算は容易ではないが、結局は傾斜角度と傾斜方向の関数となるので、本発明の実施に際してはそれらを制御パラメータとして用いればよい。

[0043] ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法)

次に、本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法について説明する。図 2 は、本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法の一例を示すフローチャート図である。図 2 に示すように、本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層形成工程 S 1 を有する。

[0044] ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層形成工程 S 1)

この工程では、サファイア基板を切断して、回転対称性を有さない面を形成したサファイア基板を用いて、前記面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を形成する。まず、サファイア基板に回転対称性を有さない面を形成する。具体的には、 (0001) 面に対して、例えば、a 軸方向に 5° 以上 25° 以下の角度でサファイア基板を切断して、前記サファイア基板に回転対称性を有さな

い面を形成する。

[0045] 図3 Aから図3 Cは、サファイア基板の一例を示す図であって、図3 Aは斜視図、図3 Bは平面図、図3 Cは側面図である。図3 Aに示すように、サファイア基板は、 (0001) 面、 $(1-102)$ 面、 $(11-20)$ a面を有している。図3 Bに示すように、 (0001) 面は平面視六角形状であり、その中心で a_1 、 a_2 、 a_3 、 $a_{1'}$ 、 $a_{2'}$ 、 $a_{3'}$ の各軸が交わり、 (0001) 面の酸素原子配列は6回対称とされており、各軸のなす角、例えば、 $\theta_{a_1-a_{3'}}$ は 60° とされている。中心から a_1 と $a_{2'}$ の間の $[10-10]$ あるいはその等価な方向 $\langle 10-10 \rangle$ にm軸が形成されている。図3 Cに示すように、切断面は形成されず、オフ角度 θ_{21a} は 0° とされている。

[0046] 図4 Aから図4 Cは、切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、図4 Aは (0001) 面を底にした場合の平面図、図4 Bは辺QR方向から見た側面図、図4 Cは辺RS方向から見た側面図である。図4 B及び図4 Cに示すように、c面サファイア基板21を切断して、 a_1 軸方向に 2° のオフ角度 θ_{21a} を有するように面21aを形成して、 a_1 軸方向 2° オフ角度サファイア基板としたものである。ここで、 a_{21} 軸、 a_{22} 軸、 a_{23} 軸は、それぞれ、前記の面に沿った軸であり、C軸方向に正射影すれば、それぞれ、 a_1 軸、 a_2 軸、 a_3 軸に重なる(図1 B、図5 B、図5 C、図6 B、図6 Cについて同様)。図4 Aに示すように、面21aは略平面視六角形状であるが、面21aの法線の周りに結晶構造全体を回転させたとき、 360° の回転以外は元の構造に重ならない。すなわち、面21aは回転対称性を有さない。

[0047] 図5 Aおよび図5 Bは、切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、図5 Aは (0001) 面を底にした場合の平面図、図5 Bは辺QR方向から見た側面図、図5 Cは辺RS方向から見た側面図である。図5 B及び図5 Cに示すように、c面サファイア基板21を切断して、 a_1 軸方向に 10° のオフ角度 θ_{21a} を有するように面21aを形成して、 a_1 軸方向 10° オフ角度サファイア基板としたものである。図4 Bの 2° オフのときと同

様に、面 2 1 a は回転対称性を有さない。

[0048] 図 6 A から図 6 C は、切断面を形成したサファイア基板の一例を示す図であって、図 6 A は (0001) 面を底にした場合の平面図、図 6 B は辺 QR 方向から見た側面図、図 6 C は辺 RS 方向から見た側面図である。図 6 B 及び図 6 C に示すように、c 面サファイア基板 2 1 を切断して、 a_1 軸方向に 25° のオフ角度 θ_{21a} を有するように切断面 2 1 a を形成して、 a_1 軸方向 25° オフ角度サファイア基板としたものである。図 4 B の 2° オフのときと同様に、切断面 2 1 a は回転対称性を有さない。

[0049] 次に、前記の面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を形成する。この場合、(−201) 面がサファイアのオフ角度と同じだけ傾斜した表面を有する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が成長する。具体的には、蒸着法、スパッタ法、MOCVD 法、MBE 法及び HVPE 法のいずれか一の方法により、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶をホモエピタキシャル成長させて、前記面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を形成する。成膜条件は、各成膜法に応じて、例えば、実施例に記載の条件とすることにより、単結晶層を容易に形成することができる。

[0050] (本発明の第 2 の実施形態)

($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶及びその製造方法)

図 7 は、本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶の製造方法の一例を示す工程図である。まず、 a 軸方向に 5° 以上 25° 以下のオフ角度を有する c 面サファイア基板 2 1 を準備する。具体的には、(0001) 面に対して a 軸方向に 5° 以上 25° 以下の角度でサファイア基板を切断して、前記サファイア基板に回転対称性を有さない切断面を形成する。

[0051] 次に、切断面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 1 1 を形成する。この場合、(−201) 面がサファイアのオフ角度と同じだけ傾斜した表面を有する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が成長する。具体的には、蒸着法、スパッタ法、MOCVD 法、MBE 法及び HVPE 法のいずれか一の方法により、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶をホモエピタキシャル成長させて、前記切断面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を形成する。所定の時間成長を行い、厚さを $100\mu\text{m}$ 超とする。

[0052] 次に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板からサファイア基板21を除去する。その後、更に、片面または両面を研磨処理してもよい。以上により、デバイス作製上必要なピンセット等での取り扱いが可能な、厚さ100 μm 超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶からなる12を得ることができる。これは自立基板として利用できる。

[0053] この自立基板12はパワー半導体の基板や半導体層に応用できる。例えば、絶縁性基板として自立基板を形成した場合には、その表面に横型構造のデバイスを作製することとなる。また、導電性を付与して自立基板を形成した場合には、自立基板の表裏面に電極を有する、縦型構造のデバイスを作製することもできる。なお、本実施形態で示した条件で結晶成長させた場合には、雰囲気ガス成分が工程過程で取り込まれ、通常、半導体性が付与される。絶縁性とするためには、取り込まれる成分を打ち消す成分を工程過程で添加する。また、この自立基板を種結晶として結晶成長させることにより、単結晶インゴットを作製でき、これをスライスすることにより、複数の自立単結晶を作製でき、製造工程の手間とコストを大幅に低減できる。

[0054] (本発明の第3の実施形態)

($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶及びその製造方法)

図8は、本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶の製造方法の別の一例を示す工程図である。本発明の第2の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶の製造方法で得られた、厚さが100 μm 超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶からなる12を種基板として用い、さらにHVPE成長を行った。所定の時間成長を行い、厚さを1mm超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶インゴット13を作製する。

[0055] 次に、厚さが1mm超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶インゴット13を切断して、厚さ100 μm 以上の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶14を作製する。例えば、ワイヤソーでスライスする。さらに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶14を研磨して、研磨された表面を有する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶を作製してもよい。

[0056] 本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法は、回転対称性

を有さない切断面 21a を形成した単結晶基板を用いて、切断面 21a 上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 を形成する構成なので、気相成長法で、容易かつ安価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法を提供することができる。これにより、大面積な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピウェハを安価で製造することができる。更に、高耐圧・低消費電力の高性能な次世代パワー半導体デバイスを作製できる。

[0057] 本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法は、前記基板がサファイア基板 21 である構成なので、気相成長法で、容易かつ安価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法を提供することができる。これにより、大面積な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピウェハを安価で製造することができる。更に、高耐圧・低消費電力の高性能な次世代パワー半導体デバイスを作製できる。

[0058] 本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法は、(0001) 面に対して a 軸方向に 5° 以上 25° 以下の角度でサファイア基板 21 を切断して、サファイア基板 21 に回転対称性を有さない面 21a を形成する構成なので、気相成長法で、容易かつ安価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法を提供することができる。

[0059] 本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法は、MOCVD 法、MBE 法及び HVPE 法のいずれか一の方法により、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶をホモエピタキシャル成長させて、面 21a 上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 を形成する構成なので、気相成長法で、容易かつ安価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法を提供することができる。

[0060] 本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板 31 は、サファイア基板 21 と、サファイア基板 21 上に形成された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層 11 と、を有し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶 11 の厚さが 300nm 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である構成なので、高品質で安価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を提供することができる。これにより、大面積な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピウェハを提供でき、容易にパワー半導体に応用できる。

[0061] 本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板 31 は

、 β -Ga₂O₃単結晶層11が径2インチ以上である構成なので、高品質で安価な β -Ga₂O₃単結晶層を提供することができ、大面積な β -Ga₂O₃エピウェハを提供でき、容易にパワー半導体に応用できる。

[0062] 本発明の実施形態である β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板31においては、サファイア基板21に、回転対称性を有さない面21aが形成されており、面21a上に前記 β -Ga₂O₃単結晶層11が成膜されている構成なので、安価なサファイア基板上に形成した高品質な β -Ga₂O₃単結晶層を提供することができる。これにより、大面積な β -Ga₂O₃エピウェハを提供でき、容易にパワー半導体に応用できる。

[0063] 本発明の実施形態である β -Ga₂O₃単結晶層／サファイア基板31は、面21aが、(0001)面に対してa₁軸方向に5°以上25°以下の角度でサファイア基板21を切断して形成されている構成なので、安価なサファイア基板上に形成した高品質な β -Ga₂O₃単結晶層を提供することができる。

[0064] 本発明の実施形態である β -Ga₂O₃自立単結晶12、14は、厚さが100μm超である構成なので、デバイス作製上必要なピンセット等での取り扱いが可能な自立基板として利用することができる。また、この自立基板をパワー半導体の基板や半導体層に応用できる。例えば、絶縁性基板にして用い、その表面に横型構造のデバイスを作製することができる。また、自立基板に導電性を付与することにより、自立基板の表裏面に電極を有する、縦型構造のデバイスを作製することもできる。つまり、大面積の下地基板を用いれば、大面積の β -Ga₂O₃自立基板を作ることができ、デバイスの表裏面に電極を有する、縦型構造のデバイス作製にも応用が可能となる。また、この自立基板を種結晶として単結晶インゴットを作製でき、これをスライスすることにより、複数の単結晶板を効率よく作製できる。

[0065] 本発明の実施形態である β -Ga₂O₃自立単結晶12の製造方法は、回転対称性を有さない切断面を形成したサファイア基板21を用いて、前記切断面上に β -Ga₂O₃単結晶を100μm超の厚さに結晶成長させて、 β -G

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板31を作製する工程と、前記 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板31からサファイア基板21を除去して、厚さが $100\mu\text{m}$ 超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶12を作製する工程と、を有する構成なので、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶12をデバイス製造上必要なピンセット等での取り扱いが可能な自立基板として利用でき、安価な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶を提供・製造することができる。本発明の方法を用いれば、大面積化に関して制限無く利用でき、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を自立可能な程度に厚くしたうえで下地基板を除去することによって、大面積な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の自立基板を製造することができる。

[0066] 本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶14の製造方法は、先に記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶の製造方法により製造された、厚さが $100\mu\text{m}$ 超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶12を種結晶として結晶成長させて、厚さが 1mm 超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶インゴット13を作製する工程と、厚さが 1mm 超の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶インゴット13を切断して、厚さ $100\mu\text{m}$ 以上の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶14を作製する工程と、を有する構成なので、製造工程の手間とコストを大幅に低減できる。

[0067] 本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶の製造方法は、先に記載の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶の製造方法で製造された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶14の少なくとも片面を研磨する工程を含む構成なので、研磨された表面を有する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶を作製することができる。

[0068] 本発明の実施形態である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層の製造方法、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層付きサファイア基板、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 自立単結晶及びその製造方法は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で、種々変更して実施することができる。本実施形態の具体例を以下の実施例で示す。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0069] (実施例1)

($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜成長)

まず、c面サファイア基板を切断して、a軸方向に 5° のオフ角度を有するように切断面を形成して、a軸方向 5° オフ角度サファイア基板を準備した。次に、HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法を用いて、表2に示す成長条件で、前記切断面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例1）を成長させた。

[0070] [表2]

原料	GaCl, O ₂
GaCl分圧	0.1 kPa
O ₂ 分圧	5 kPa
キャリアガス	N ₂
成長温度	1050°C
成長圧力	常圧
成長膜厚	5 μm

[0071] ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜評価)

(XRD)

まず、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例1）のXRD測定を行った。図9は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例1）の $\omega-2\theta$ スキャンX線回折プロファイルである。図9に示すように、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の (-201) およびその高次回折である (-402) 、 (-603) 、 (-804) のみが現れた。このことから、得られた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例1）は (-201) 面が基板と略平行な配向を有していることが分かった。ただし、基板であるサファイアの切断面に対してオフ角度の分だけ傾いていた。つまり、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜の (-201) 面は、上記切断面に平行に成長したのではなく、サファイアc面に平行になるように成長したのである。しかし、これだけでは単結晶膜が得られたとはいえない。基板面内で回転した領域があるかもしれないし、予想外の方向に大きく傾いた領域があっても $\omega-2\theta$ スキャンではわからないからである。

[0072] (極点図 (Pole figure) 測定)

次に、極点図 (pole figure) 測定を行った。まず、リファレンスとして、融液成長による $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶基板の (002) 極点図 (pole figure) 測定を行った。図10は、融液成長による $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶基板の (002) 極点図 (pole figure) である。図10に示すように、単結晶であるが (002) と (-202) の2つの回折スポットが現れた。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は (-201) の法線まわりに回転対称性をもたないので、単結晶であれば回折スポットは通常1箇所しか現れない。しかし、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ にはブラッグ角が極めて近い回折があるので、単結晶であっても (002) 回折のほかに (-202) 回折が同時に現れるためである。

[0073] 次に、得られた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜 (実施例1) の (002) 回折を狙って線 pole figure 測定を行った。図11は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜 (実施例1) の (002) 極点図 (pole figure) である。図11に示すように、図10と全く同じパターンが現れた。以上のXRDの結果と極点図 (pole figure) 測定の結果によって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜 (実施例1) は単結晶であると判断した。

[0074] (実施例2)

まず、c面サファイア基板を切断して、a軸方向に 10° のオフ角度を有するように切断面を形成して、a軸方向 10° オフ角度サファイア基板を準備した。次に、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法を用いて、表3に示す成長条件で、前記切断面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜 (実施例2) を成長させた。

[0075]

[表3]

原料	Ga, O ₂
Ga 供給分圧	1.3x10 ⁻⁵ Pa
O ₂ 供給量	0.5 sccm
RFプラズマパワー	350 W
成長温度	800°C
成長膜厚	300 nm

[0076] まず、 β -Ga₂O₃膜（実施例2）のXRDを測定した。得られた β -Ga₂O₃膜（実施例2）の ω -2 θ スキャンX線回折プロファイルには、実施例1と同様に β -Ga₂O₃の（-201）およびその高次回折のみが現れた。次に、極点図（pole figure）測定を行った。 β -Ga₂O₃膜（実施例2）の（002）極点図（pole figure）には、実施例1と同様に（002）と（-202）の回折スポットが一組だけ現れた。以上のXRDの結果と極点図（pole figure）測定の結果によって、 β -Ga₂O₃膜（実施例2）は単結晶であると判断した。

[0077] （実施例3）

まず、c面サファイア基板を切断して、a軸方向に25°のオフ角度を有するように切断面を形成して、a軸方向に25°オフ角度サファイア基板を準備した。次に、MOVPE（Metalorganic Vapor Phase Epitaxy）法を用いて、表4に示す成長条件で、前記切断面上に β -Ga₂O₃膜（実施例3）を成長させた。

[0078]

[表4]

原料	(CH ₃) ₃ Ga, O ₂
(CH ₃) ₃ Ga分圧	0.2 Pa
O ₂ 分圧	20 Pa
キャリアガス	N ₂
成長温度	700°C
成長圧力	20 kPa
成長膜厚	1 μm

[0079] まず、 β -Ga₂O₃膜（実施例3）のXRDを測定した。得られた β -Ga₂O₃膜（実施例3）の ω -2 θ スキャンX線回折プロファイルには、実施例1と同様に β -Ga₂O₃の（-201）およびその高次回折のみが現れた。次に、極点図（pole figure）測定を行った。 β -Ga₂O₃膜（実施例2）の（002）極点図（pole figure）には、実施例1と同様に（002）と（-202）の回折スポットが一組だけ現れた。以上のXRDの結果と極点図（pole figure）測定の結果によって、 β -Ga₂O₃膜（実施例3）は単結晶であると判断した。

[0080] （比較例1）

まず、c面サファイア基板を準備した。c面サファイア基板はオフ角度をつけていない基板である。次に、HVPE法を用いて、表2に示す成長条件で、c面上に β -Ga₂O₃膜（比較例1）を成長させた。

[0081] まず、 β -Ga₂O₃膜（比較例1）のXRDを測定した。図12は、得られた β -Ga₂O₃膜（比較例1）の ω -2 θ スキャンX線回折プロファイルである。実施例1と同様に β -Ga₂O₃の（-201）およびその高次回折のみが現れた。このことから、得られた β -Ga₂O₃膜（比較例1）は、実施例1と同様に（-201）面が基板と平行な配向を有していると分かった。

[0082] 次に、極点図（pole figure）測定を行った。図13は、 β -

Ga_2O_3 膜（比較例1）の（002）極点図（pole figure）である。実施例1とは異なり、単結晶膜であれば1組しか現れないはずの（002）、（-202）回折が6回対称の位置に現れた。このことは、この β - Ga_2O_3 膜が膜面内で 60° ずつ回転した6種類の配向のドメインを有しており、単結晶ではないことを示している。以上の極点図（pole figure）測定の結果によって、 β - Ga_2O_3 膜（比較例1）は単結晶ではないと判断した。

[0083] （実施例4）

まず、c面サファイア基板を切断して、a軸方向に 2° のオフ角度を有するように切断面を形成して、a軸方向 2° オフ角度サファイア基板を準備した。次に、HVPE法を用いて、表2に示す成長条件で、切断面上に β - Ga_2O_3 膜（実施例4）を成長させた。

[0084] まず、 β - Ga_2O_3 膜（実施例4）のXRDを測定した。実施例1と同様に β - Ga_2O_3 の（-201）およびその高次回折のみが現れた。このことから、得られた β - Ga_2O_3 膜（実施例4）は、実施例1と同様に（-201）面は基板のc面と平行になるような配向を有していると分かった。

[0085] 次に、極点図（pole figure）測定を行った。図14は、 β - Ga_2O_3 膜（実施例4）の（002）極点図（pole figure）である。比較例1では6組現れていた回折スポットが3組に減少し、残ったスポットの強度（図中の数字はそれぞれの回折スポットの強度を示している）も1組だけが突出している。このことは、実施例4で得られた β - Ga_2O_3 膜の配向が比較例1の配向よりもかなり改善したことを示している。即ち、ある程度のオフ角を設けることにより、異なる方位の数が減少したことがわかる。しかし、依然として異なる方位のドメインが検出されていることには変わりなく、すなわち単結晶ではないことを示している。以上の極点図（pole figure）測定の結果によって、 β - Ga_2O_3 膜（実施例4）は単結晶ではないと判断した。

[0086] （実施例5）

まず、c面サファイア基板を切断して、m軸方向に 5° のオフ角度を有するように切断面を形成して、m軸方向 5° オフ角度サファイア基板を準備した。次に、HVPE法を用いて、表2に示す成長条件で、切断面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例5）を成長させた。

[0087] まず、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例5）のXRDを測定した。実施例1と同様に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の (-201) およびその高次回折のみが現れた。このことから、得られた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例5）は、実施例1と同様に (-201) 面は基板のc面と平行になるような配向を有していると分かった。

[0088] 次に、極点図（pole figure）測定を行った。図15は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例5）の (002) 極点図（pole figure）である。同じオフ角度でも a_1 軸方向のオフであった実施例1の場合とは大きく異なり、m軸方向のオフ基板を用いた実施例5では依然として6回対称の位置に回折スポットが現れていた。しかしながら、 30° 、 270° 、 150° あたりに現れるスポットは薄く、この結晶配向の領域が少なくなっていると推察される。従って、図14と同様に、ある程度のオフ角を設けることにより、異なる方位の数が減少したことがわかる。しかし、配向があまり改善しておらず、単結晶ではないことを示している。以上の極点図（pole figure）測定の結果によって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例5）は単結晶ではないと判断した。ただし、オフ角度がゼロの場合に比べると特定の方向のピーク強度が増大しており、面内配向改善の傾向は見られる。オフ角度や成長条件の最適化により単結晶化することは十分に考えられる。

[0089] （実施例6）

まず、c面サファイア基板を切断して、m軸方向に 57.6° のオフ角度を有するように切断面を形成して、m軸方向 57.6° オフ角度サファイア基板を準備した。次に、HVPE法を用いて、表2に示す成長条件で、切断面上に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例6）を成長させた。

[0090] 極点図（pole figure）測定を行った。図16は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜（実施例6）の (002) 極点図（pole figure）である。単

結晶膜であれば1箇所しか現れないはずの回折スポットが比較例1に比べて少なくなっているものの、複数現れていた。よって、複数の配向の混在した膜が得られ、単結晶ではないことを示している。以上の極点図 (pole figure) 測定の結果によって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜 (実施例6) は単結晶ではないと判断した。表5に、条件及び結果をまとめた。

[0091] [表5]

	基板	成膜法	XRD	極点図(pole figure)
実施例1	a1軸方向5度オフ角度サファイア基板	HVPE	(-201)及びその高次回折	(002)と(-202)
実施例2	a1軸方向10度オフ角度サファイア基板	MBE	(-201)及びその高次回折	(002)と(-202)
実施例3	a1軸方向25度オフ角度サファイア基板	MOVPE	(-201)及びその高次回折	(002)と(-202)
実施例4	a1軸方向2度オフ角度サファイア基板	HVPE	(-201)及びその高次回折	回折スポットが3組
実施例5	m軸方向5度オフ角度サファイア基板	HVPE	(-201)及びその高次回折	6回対称の位置に回折スポット
実施例6	m軸方向57.6度オフ角度サファイア基板	HVPE	-	回折スポットが複数
比較例1	c面サファイア基板	HVPE	(-201)及びその高次回折	(002)、(-202)回折が6回対称の位置に現れた

[0092] (実施例7)

本発明に関わる第7の実施例を説明する。はじめにc面サファイア基板を準備した。ただし、a軸方向に 10° のオフ角度を有するサファイア基板である。この基板の上に、実施例1と同様にしてHVPE法により $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 層を成長させた。ただし、実施例1の場合よりも成長時間を長くし、厚さが $500\mu\text{m}$ になるまで成長を続けた。成長後にサファイア基板を除去することにより、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の自立単結晶を得ることができた。

[0093] (実施例8)

本発明に関わる第8の実施例を説明する。実施例7で得られた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の自立単結晶を種基板として用い、さらにHVPE成長を行った。成長条件は表6の通りであり、厚さが5mmになるまで成長を続けた。

[0094]

[表6]

原料	GaCl, O ₂
GaCl分圧	0.3 kPa
O ₂ 分圧	5 kPa
キャリアガス	N ₂
成長温度	1050°C
成長圧力	常圧
成長膜厚	5 mm

[0095] 成長後の β -Ga₂O₃単結晶インゴットをワイヤソーでスライスすることにより、厚さ600 μ mのウェハブランクが7枚得られた。これらの両面を研磨することにより、厚さ400 μ mの β -Ga₂O₃自立単結晶を複数、同時に得ることができた。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明の β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法、 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板、 β -Ga₂O₃自立単結晶及びその製造方法は、気相成長法で、容易かつ安価に β -Ga₂O₃単結晶層及び β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板を製造でき、容易かつ安価に β -Ga₂O₃自立単結晶を製造できる製造方法に関するものであり、大面積な β -Ga₂O₃エピウェハを安価で量産することができ、次世代パワー半導体デバイス産業などに利用可能性がある。

符号の説明

[0097] 11… β -Ga₂O₃単結晶層、12… β -Ga₂O₃自立単結晶、13… β -Ga₂O₃単結晶インゴット、14… β -Ga₂O₃自立単結晶、21…サファイア基板（基板）、21a…切断面、31… β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板。

請求の範囲

- [請求項1] β -Ga₂O₃結晶がエピタキシャル成長する面との原子配列の類似性を有するが回転対称性を有さない面を備える単結晶基板を用いて、前記回転対称性を有さない面上に β -Ga₂O₃結晶層を形成することを特徴とする β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法。
- [請求項2] 前記単結晶基板がサファイア基板であることを特徴とする請求項1に記載の β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法。
- [請求項3] (0001)面に対してa軸方向に5°以上25°以下の所定の角度で前記サファイア基板を切断して、前記回転対称性を有さない面とし、当該面上に β -Ga₂O₃結晶層を形成することを特徴とする請求項2に記載の β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法。
- [請求項4] 蒸着法、スパッタ法、MOCVD法、MBE法及びHVPE法のいずれか一の方法により、 β -Ga₂O₃結晶をヘテロエピタキシャル成長させて、前記回転対称性を有さない面上に β -Ga₂O₃結晶層を形成することを特徴とする請求項1に記載の β -Ga₂O₃単結晶層の製造方法。
- [請求項5] β -Ga₂O₃結晶がエピタキシャル成長する面との原子配列の類似性を有するが回転対称性を有さない面を持つサファイア基板と、前記サファイア基板の前記回転対称性を有さない面上に形成された β -Ga₂O₃結晶層と、を有することを特徴とする β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板。
- [請求項6] 前記 β -Ga₂O₃結晶層は、前記回転対称性を有さない面からの厚さが300nm以上100μm以下であることを特徴とする請求項5に記載の β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板。
- [請求項7] 前記 β -Ga₂O₃結晶層は、前記回転対称性を有さない面からの厚さが100μm超であることを特徴とする請求項5に記載の β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板。
- [請求項8] 前記 β -Ga₂O₃結晶層が平面視でほぼ円形に形成された場合、

その直径が2インチ以上であることを特徴とする請求項5から7のいずれか1項に記載の β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板。

[請求項9] 前記回転対称性を有さない面は、サファイア基板の(0001)面からa軸方向に5°以上25°以下の角度で傾斜した面から形成されており、当該面上に β -Ga₂O₃結晶層がそれに対応する面において成長し成膜されていることを特徴とする請求項5から8のいずれか1項に記載の β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板。

[請求項10] 前記回転対称性を有さない面が、(0001)面に対してa軸方向に5°以上25°以下の所定の角度でサファイア基板を切断して形成されていることを特徴とする請求項9に記載の β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板。

[請求項11] 厚さが100μm超であり、気相成長法で製造されたことを特徴とする β -Ga₂O₃自立単結晶。

[請求項12] β -Ga₂O₃結晶がエピタキシャル成長する面との原子配列の類似性を有するが回転対称性を有さない面を備えるサファイア基板を用いて、前記回転対称性を有さない面上に β -Ga₂O₃結晶を100μm超の厚さに結晶成長させて、 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板を作製する工程と、

前記 β -Ga₂O₃単結晶層付きサファイア基板からサファイア基板を除去して、厚さが100μm超の β -Ga₂O₃自立単結晶を作製する工程と、を有することを特徴とする β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法。

[請求項13] 請求項12に記載の β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法で製造された、厚さが100μm超の β -Ga₂O₃自立単結晶を種結晶として結晶成長させて、厚さが1mm超の β -Ga₂O₃自立単結晶インゴットを作製する工程と、

前記 β -Ga₂O₃自立単結晶インゴットを切断して、厚さ100μm以上の複数の β -Ga₂O₃自立単結晶を作製する工程を有する

ことを特徴とする β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法。

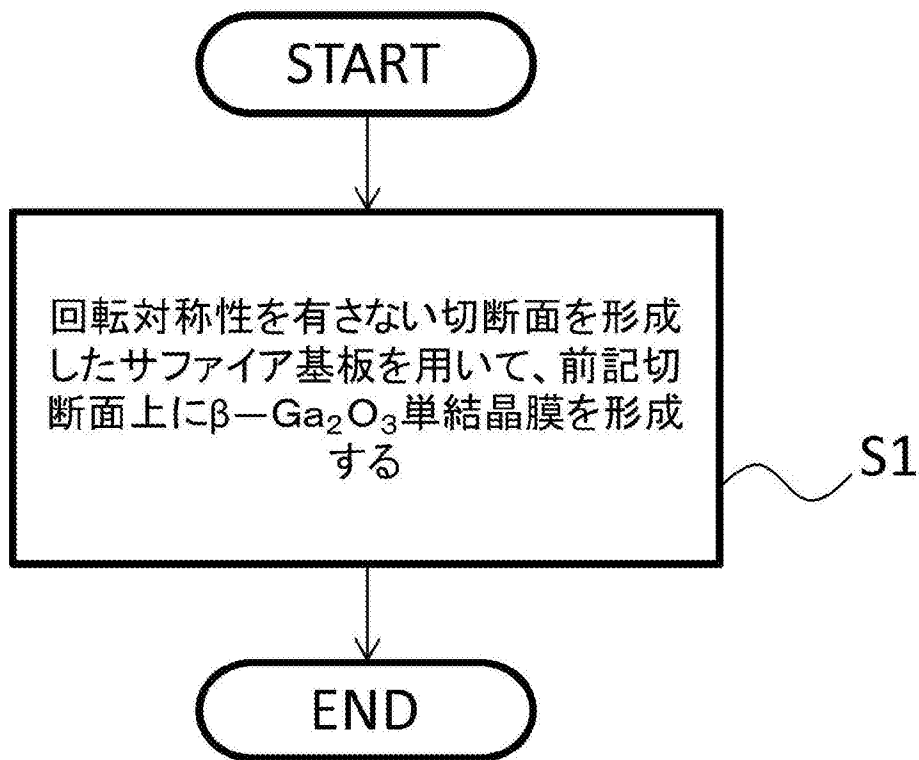
[請求項14] 請求項12または13の方法で製造された β -Ga₂O₃自立単結晶の少なくとも片面を研磨する工程を含むことを特徴とする、 β -Ga₂O₃自立単結晶の製造方法。

[請求項15] 原子配列に類似性を有する基板表面にエピタキシャル成長させる β -Ga₂O₃結晶層を製造する方法において、前記基板表面の回転対称性を変化させることにより、異なる結晶方位を備える β -Ga₂O₃単結晶からなる領域がある場合、それぞれの結晶方位に属する領域の割合を変化させることを特徴とする β -Ga₂O₃結晶層の製造方法。

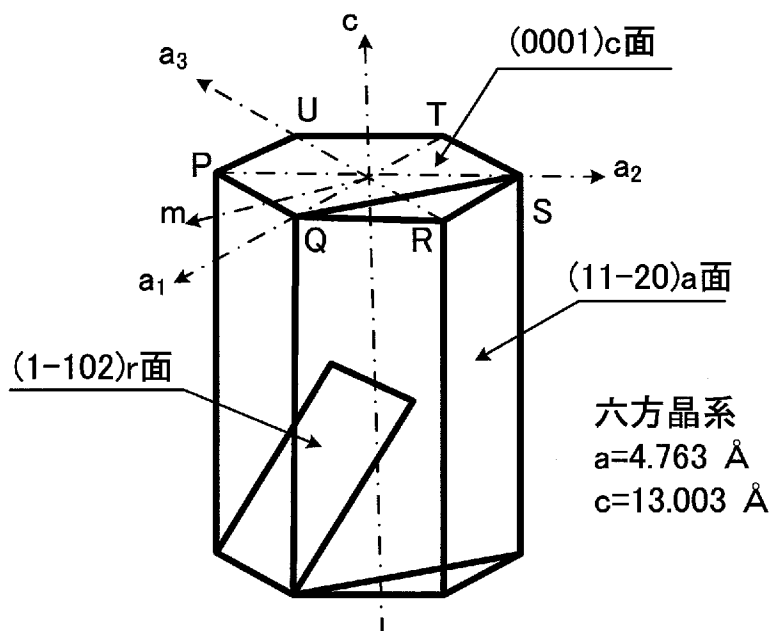
A diagram of a hexagonal cross-section, labeled 11. The width of the hexagon, measured between two vertical parallel lines, is labeled d . A reference numeral 31 points to the right side of the hexagon.

Diagram of a hexagonal prism 31. The top face is labeled 11 and the side face is labeled 21. The height of the prism is indicated by a double-headed arrow labeled t . The top face has vertices P, Q, R, S, T, U. A point is marked on the top face with an angle $\theta_{21a} = 10^\circ$. A dashed line a_1 points to vertex U, and a dashed line a_{21} points to vertex Q.

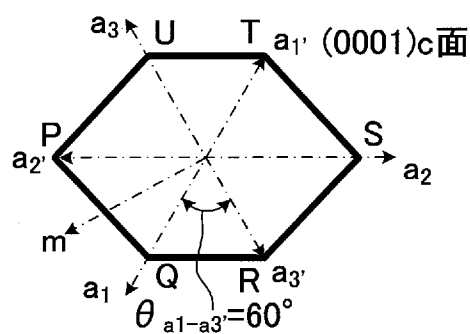
[図2]



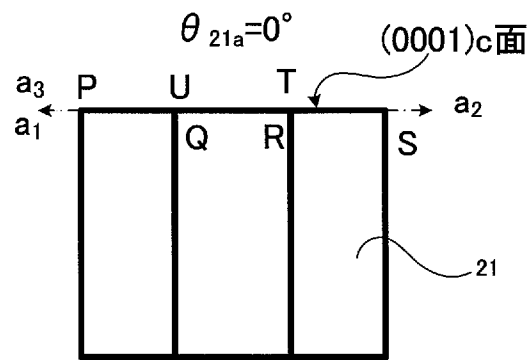
[図3A]



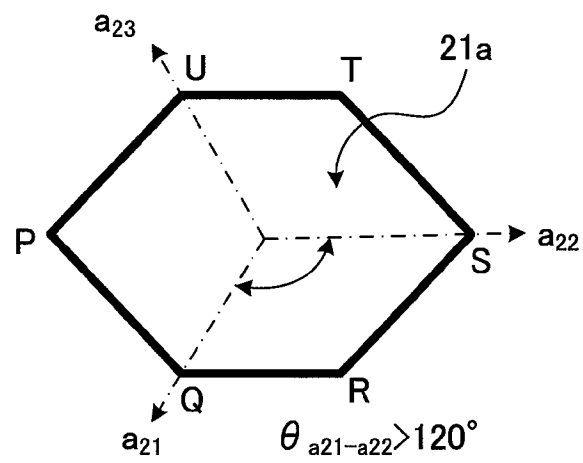
[図3B]



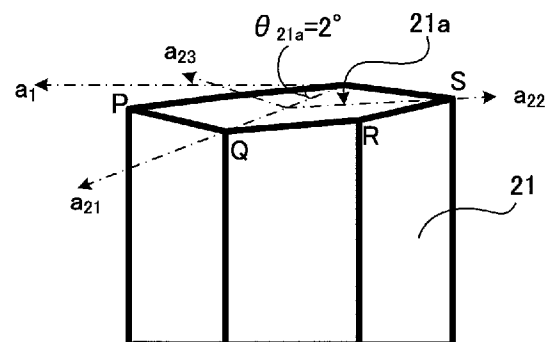
[図3C]



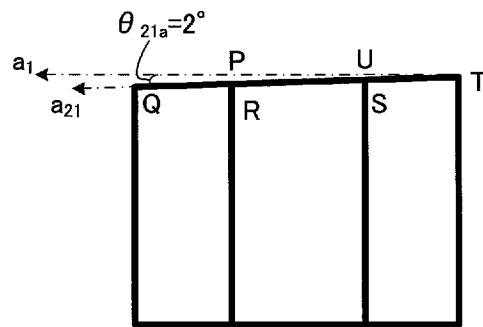
[図4A]



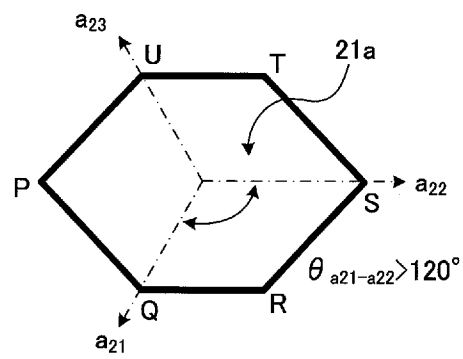
[図4B]



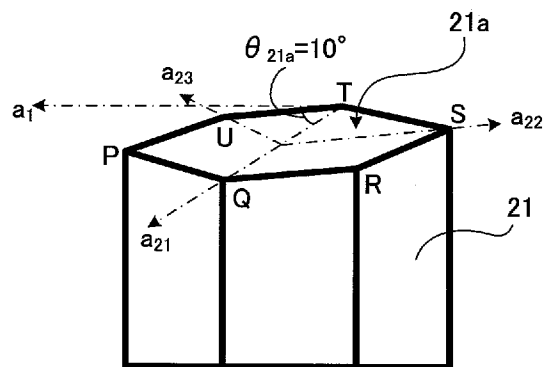
[図4C]



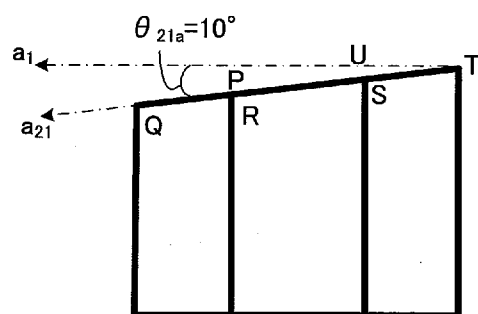
[図5A]



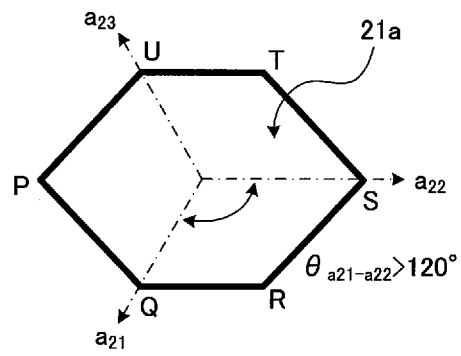
[図5B]



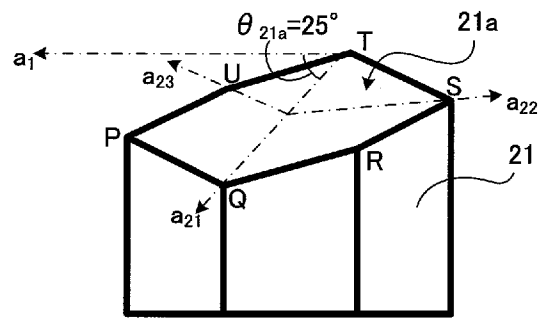
[図5C]



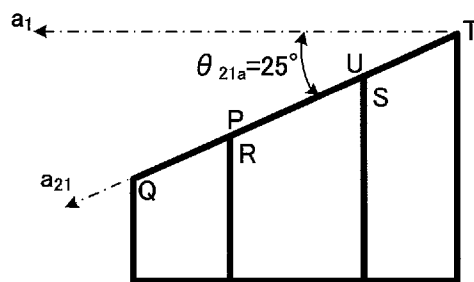
[図6A]



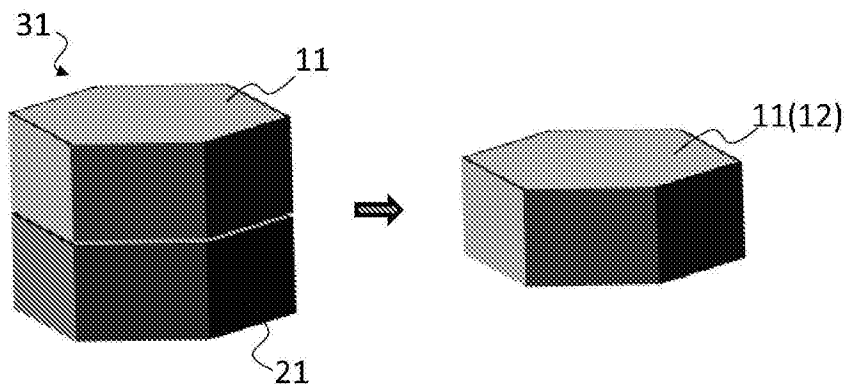
[図6B]



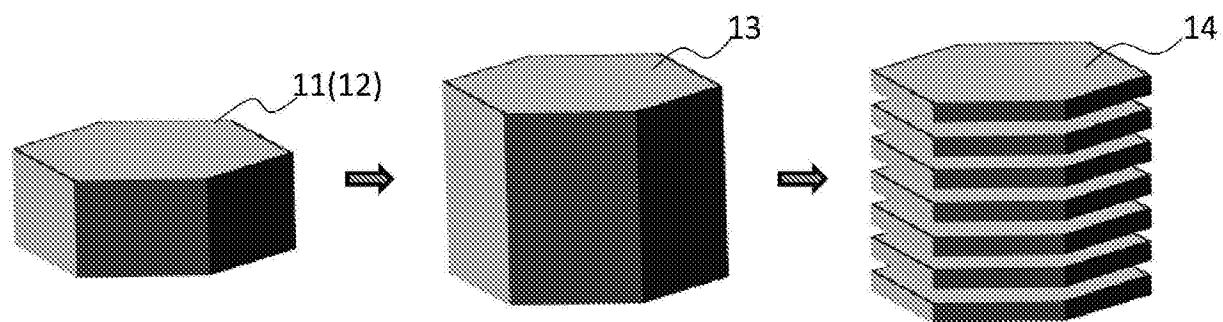
[図6C]



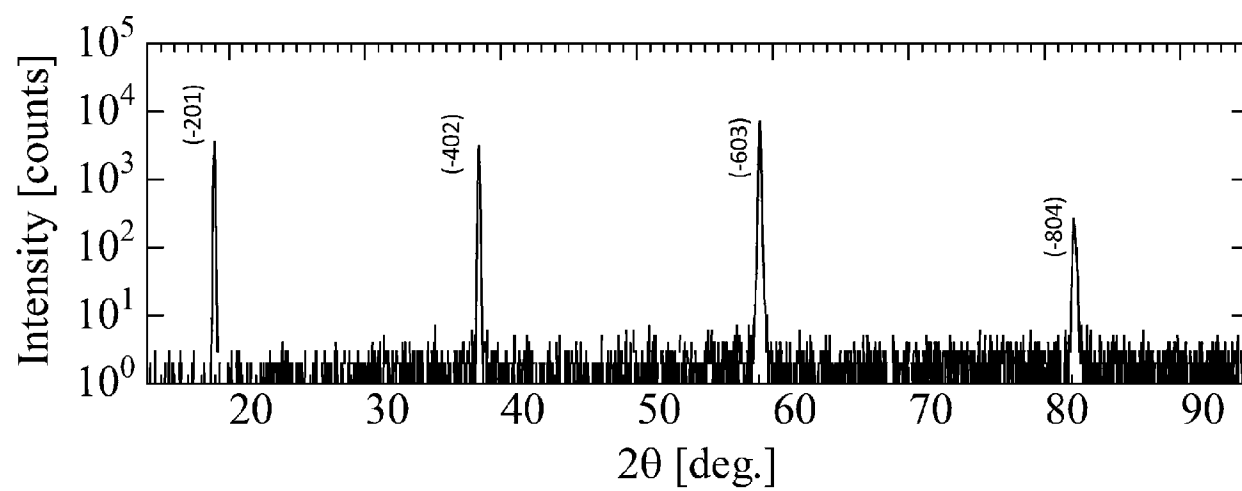
[図7]



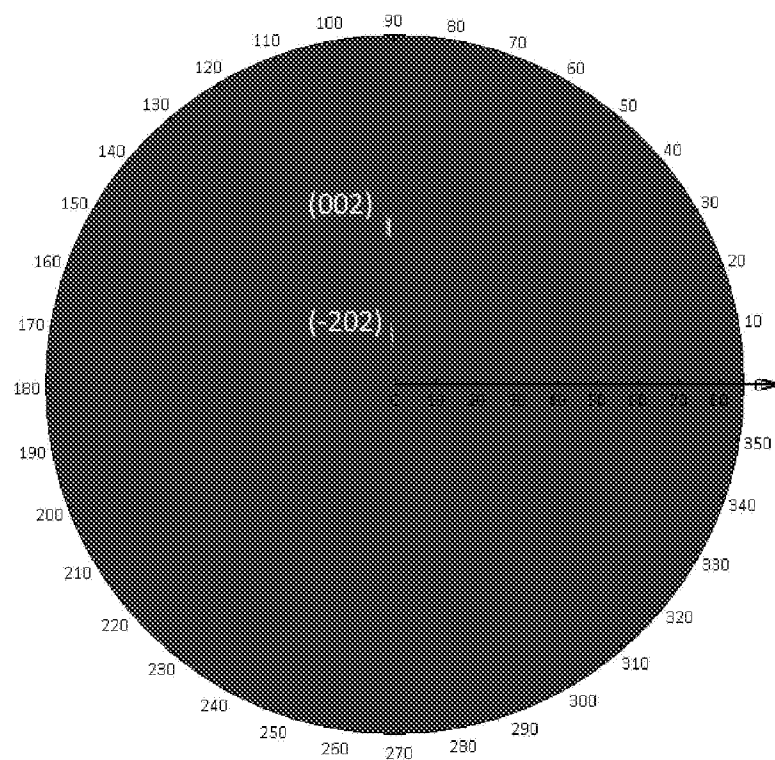
[図8]



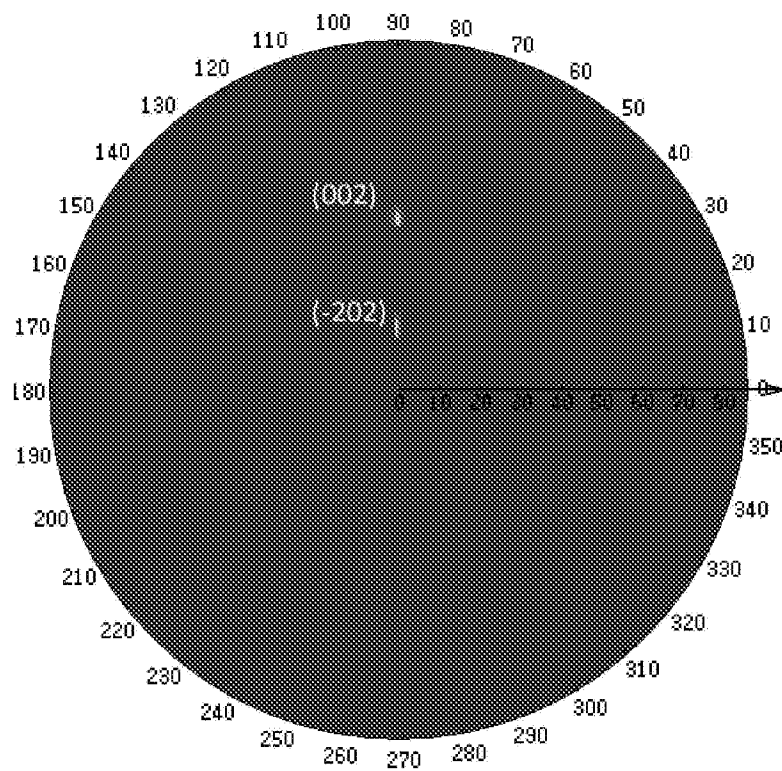
[図9]



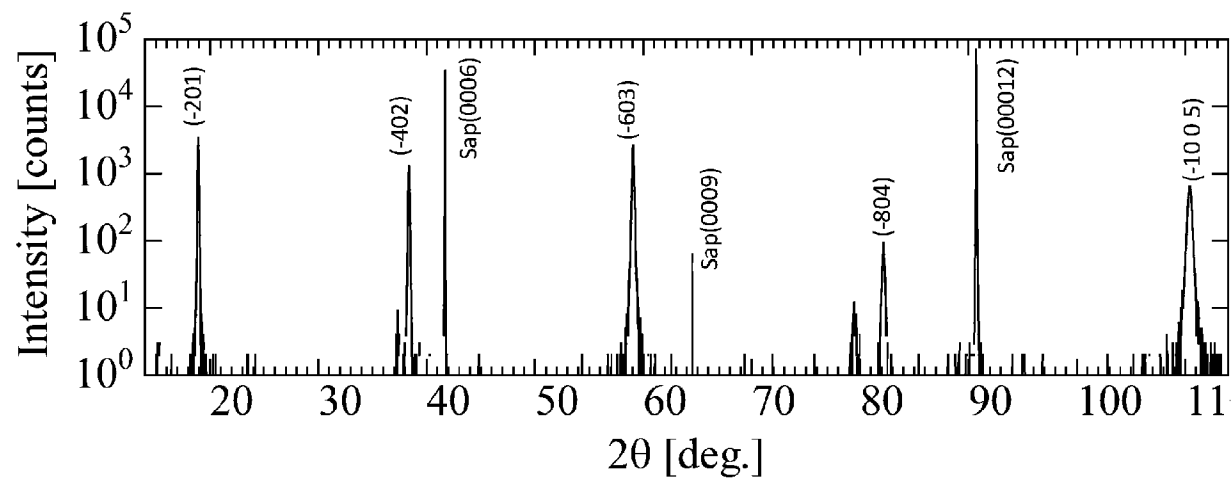
[図10]



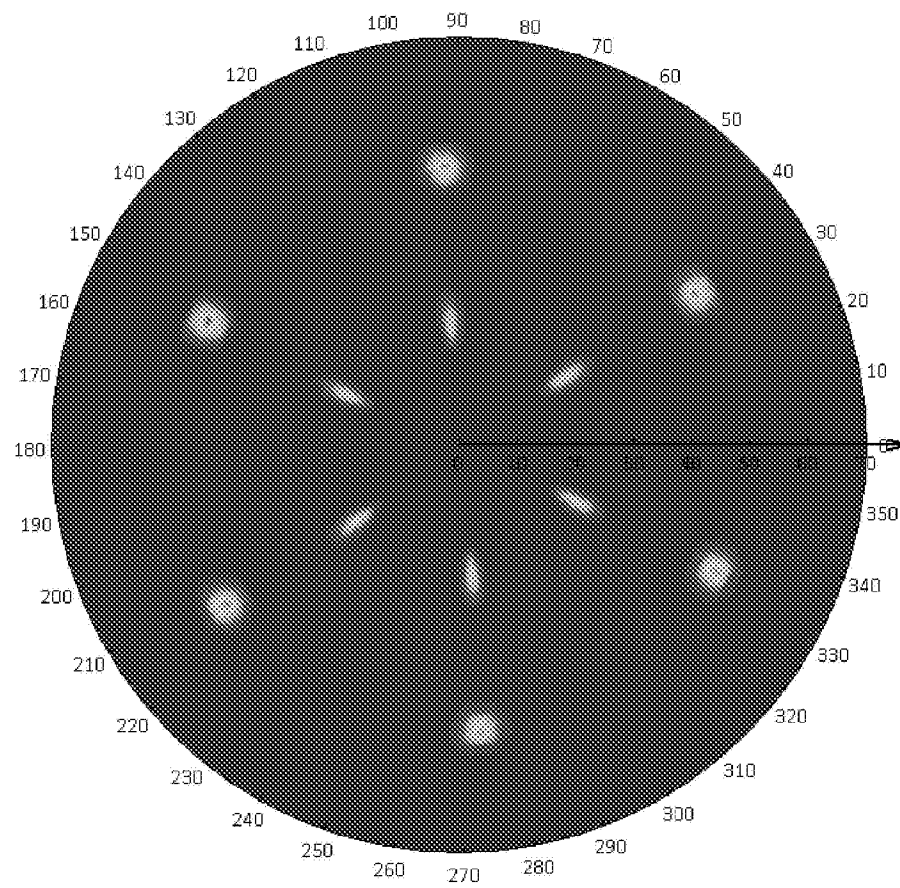
[図11]



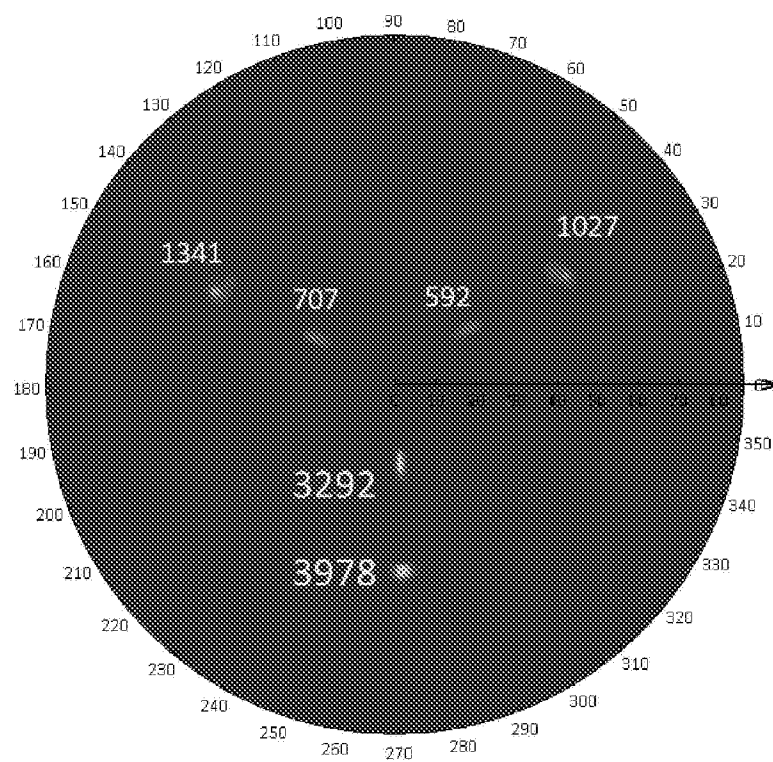
[図12]



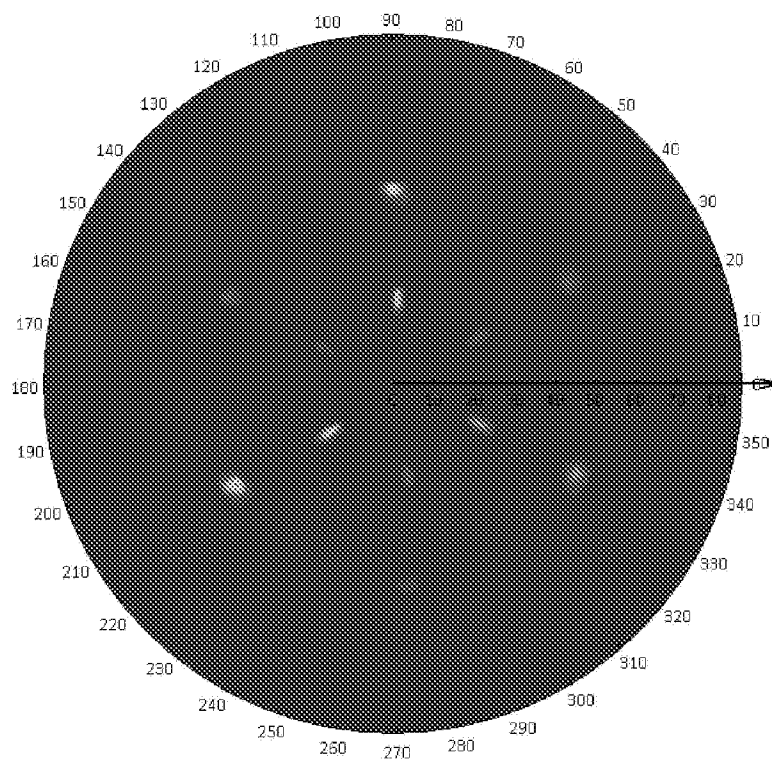
[図13]



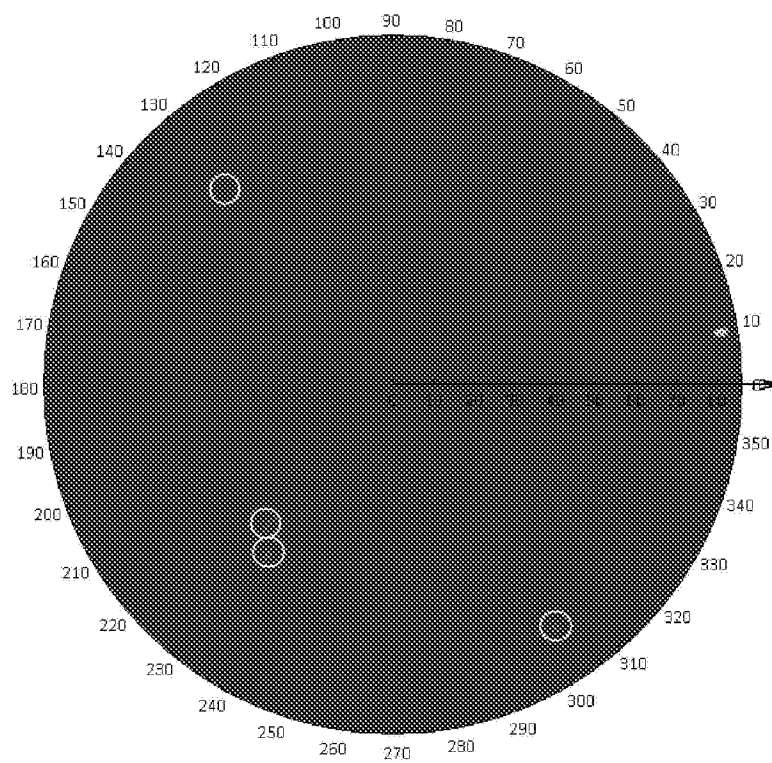
[図14]



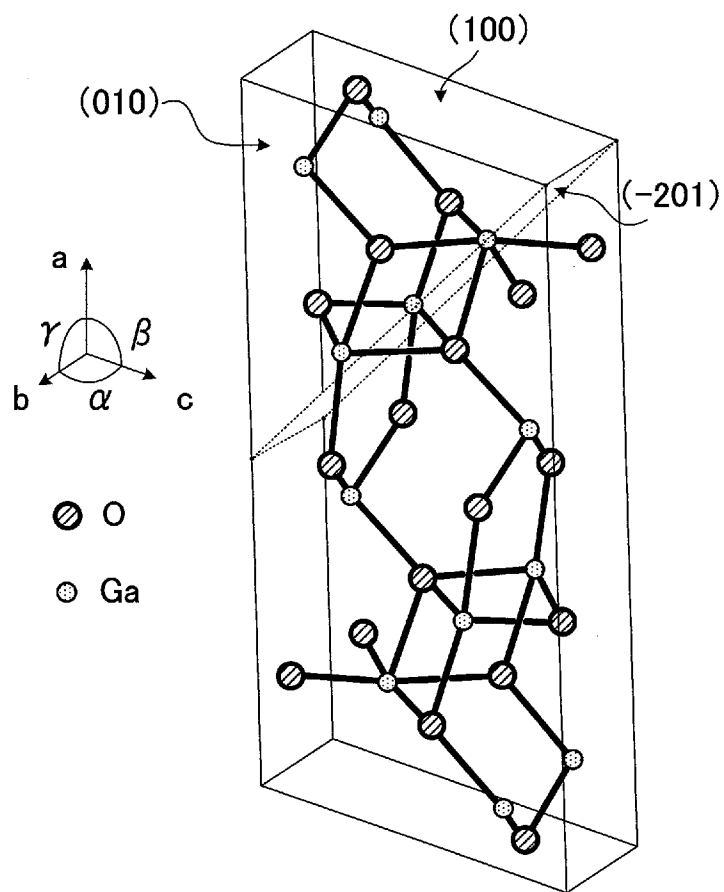
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/16(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/16, C23C14/08, C23C16/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-89617 A (Tamura Corp.), 13 May 2013 (13.05.2013), paragraphs [0022], [0023]; fig. 1 & US 2014/0231830 A1 & WO 2013/054916 A1 & EP 2768013 A1 & TW 201334221 A & CN 103918061 A & KR 10-2014-0085508 A	11 1-10, 12-15
X A	WO 2013/035464 A1 (Tamura Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraph [0068] & US 2014/0217554 A1 & EP 2754736 A1 & CN 103781948 A	11 1-10, 12-15
A	CN 101967680 A (SHANDONG UNIVERSITY), 09 February 2011 (09.02.2011), claims (Family: none)	1-15



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

"I" 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 June 2015 (09.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

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

International application No.

PCT/JP2015/059242

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The common matter among the inventions described in claims 1-14 is a matter that a β -Ga₂O₃ single crystal layer is grown through epitaxial growth.

However, the invention of claim 15 does not have this common matter.

Therefore, there is no matter common to the inventions of claims 1-14 and the invention of claim 15.

Since there is no other common matter which is considered to be a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, any technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 cannot be found among those different inventions.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/16(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/16, C23C14/08, C23C16/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2013-89617 A（株式会社タムラ製作所）2013.05.13, 段落 [0022], [0023], 図 1 & US 2014/0231830 A1 & WO 2013/054916 A1 & EP 2768013 A1 & TW 201334221 A & CN 103918061 A & KR 10-2014-0085508 A	11 1-10, 12-15
X A	WO 2013/035464 A1（株式会社タムラ製作所）2013.03.14, 段落 [0068] & US 2014/0217554 A1 & EP 2754736 A1 & CN 103781948 A	11 1-10, 12-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田中 則充

4 G

9 7 3 0

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

C (続き) . 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	CN 101967680 A (SHANDONG UNIVERSITY) 2011.02.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1－14に係る発明の共通の事項は、エピタキシャル成長によって $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶層を成長させることである。

しかしながら、請求項15に係る発明はこの共通事項を有さない。

それ故、請求項1－14に係る発明と、請求項15に係る発明との間に共通の事項はない。
PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。