

(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10月13日(13.10.2022)



(10) 国際公開番号

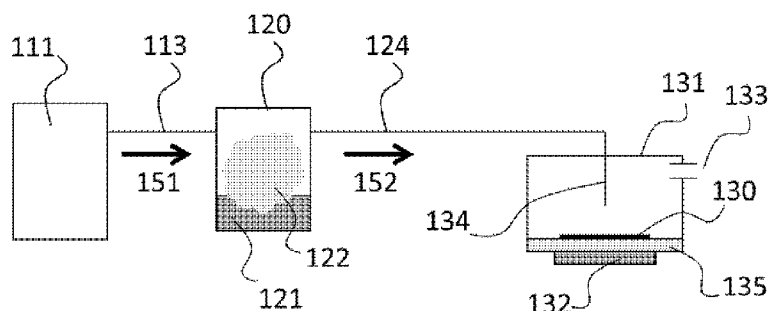
WO 2022/215621 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 25/02 (2006.01) H01L 21/365 (2006.01)
C23C 16/448 (2006.01) H01L 21/368 (2006.01)
C30B 29/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/015913
- (22) 国際出願日: 2022年3月30日(30.03.2022)
- (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 2021-065332 2021年4月7日(07.04.2021) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 橋上 洋 (HASHIGAMI Hiroshi); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目13
- 番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (YOSHIMIYA Mikio et al.); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号 第一下谷ビル8F 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, 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, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LAYERED BODY, DEVICE FOR MANUFACTURING LAYERED BODY, LAYERED BODY, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法、積層体の製造装置、積層体及び半導体装置

100



(57) Abstract: The present invention is a method for manufacturing a layered body including a semiconductor film having a corundum crystal structure, wherein the method is characterized by including: a step for placing a substrate on a stage; a step for heating the substrate; a step for atomizing a raw material solution for film formation; a step for forming a mixed gas by mixing the atomized raw material solution for film formation and a carrier gas; and a step for forming a film by supplying the mixed gas to the substrate. The method for manufacturing the layered body is also characterized in that the surface roughnesses Ra of a surface of the stage that contacts the substrate and of a surface of the substrate that contacts the stage are 0.5 μm or lower. The foregoing provides a layered body manufacturing method with which it is possible to make a thick corundum crystal thin film (semiconductor film having a corundum structure) that has excellent crystal orientation and high quality in a stable manner.

WO 2022/215621 A1

(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 : 本発明は、コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造方法であって、基体をステージに載置するステップと、前記基体を加熱するステップと、成膜用原料溶液を霧化するステップと、前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成するステップと、前記混合気を前記基体に供給して成膜を行うステップとを含み、前記ステージにおける前記基体との接触面及び、前記基体における前記ステージとの接触面の表面粗さ R_a を $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする積層体の製造方法である。これにより、結晶配向性に優れ高品質なコランダム型結晶薄膜 (コランダム型結晶構造を有する半導体膜) の厚膜を安定して形成可能な積層体の製造方法が提供される。

明 細 書

発明の名称：

積層体の製造方法、積層体の製造装置、積層体及び半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、積層体の製造方法、積層体の製造装置、積層体及び半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 基板上に結晶性の高いコランダム型結晶薄膜を形成できる方法としてミスト化学気相成長法 (Mist Chemical Vapor Deposition: Mist CVD。以下、「ミストCVD法」ともいう) が知られている。特許文献1には、反応器内に設けられた狭い空間 (ファインチャンネル) に設置された基板へガリウムアセチルアセトナート錯体を用いた溶液をミスト化してサファイア基板に供給し、該基板に α -Ga₂O₃膜を形成する方法が記載されている。特許文献2には、成膜室内に設置されたホットプレート上にサファイア基板を載置し、該基板上方に設置されたノズルから臭化ガリウムを原料とした原料溶液ミストを前記基板に供給して α -Ga₂O₃膜を形成する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-028480号公報
特許文献2：特開2020-107636号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、コランダム型結晶薄膜を半導体デバイスとして用いる場合、一般に数百nm以上、さらにパワーデバイスとして用いる場合には1 μ m以上の膜厚が必要とされる。しかしながら、ミストCVD法で形成する酸化ガリウム系薄膜は、膜厚の増加に伴って結晶品質が著しく低下する問題があった

。また、この問題は特に1 μm 以上の膜厚においてより顕著になるという問題があった。

[0005] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、結晶配向性に優れ高品質なコランダム型結晶薄膜（コランダム型結晶構造を有する半導体膜）の厚膜を安定して形成可能な積層体の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、高品質かつ半導体装置の製造に適した積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造方法であつて、

- 基体をステージに載置するステップと、
- 前記基体を加熱するステップと、
- 成膜用原料溶液を霧化するステップと、
- 前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成するステップと、
- 前記混合気を前記基体に供給して成膜を行うステップと

を含み、

前記ステージにおける前記基体との接触面及び、前記基体における前記ステージとの接触面の表面粗さ R_a を0.5 μm 以下とする積層体の製造方法を提供する。

[0007] このような方法であれば、膜厚を大きくした場合であっても、結晶配向性に優れた、高品質なコランダム型結晶構造を有する半導体膜を含む積層体を安定して製造可能となる。また、基板裏面による搬送系や基板キャリアへのダメージが大幅に軽減されるため、装置内での発塵が抑制されることに加え、搬送系や基板キャリアの材質の自由度が大きくなるので、高品質なコランダム型結晶構造を有する半導体膜を含む積層体をより安定して安価に製造可能となる。

- [0008] このとき、前記ステージにおける前記基体との接触面及び、前記基体における前記ステージとの接触面のうねり W_a を $50\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。
- [0009] このようにすれば、基体との接触面積が増加することで熱伝導が向上し、成膜用原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくならず半導体膜の結晶配向性が低下しないため、高品質な積層体を安定して製造することができる。
- [0010] このとき、前記基体を加熱するステップにおいて、前記ステージを加熱することが好ましい。
- [0011] このようにすれば、前記基体の温度を容易に維持可能になるので、高品質な積層体を安定して製造することができる。
- [0012] このとき、前記基体として厚さが $50\mu\text{m}$ 以上 $5000\mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。
- [0013] このようにすれば、前記基体の温度維持がより容易になるので、さらに膜厚の厚い積層体の形成が可能になる。
- [0014] このとき、前記基体として単結晶のものを用いることが好ましい。
- [0015] このようにすれば、さらに高品質な積層体とすることができる。
- [0016] このとき、前記基体をステージに載置するステップが、前記基体を前記ステージの真空固定するステップをさらに含み、前記真空の真空度が 80kPa 以下であることが好ましい。
- [0017] このようにすれば、基体の保持と加熱を安定的行えるため、さらに高品質な積層体とすることができる。
- [0018] また、本発明は、コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造装置であって、
- 基体を載置するステージと、
- 前記基体を加熱する加熱手段と、
- 成膜用原料溶液を霧化する霧化手段と、
- 前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を前記

基体に供給する混合気供給手段を含み、

前記ステージにおける前記基体との接触面の表面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である積層体の製造装置を提供する。

[0019] このような製造装置であれば、膜厚を大きくした場合であっても、結晶配向性に優れた、高品質なコランダム型結晶構造を有する半導体膜を含む積層体を安定して製造可能となる。また、基板裏面による搬送系や基板キャリアへのダメージが大幅に軽減されるため、装置内での発塵が抑制されることに加え、搬送系や基板キャリアの材質の自由度が大きくなるので、高品質なコランダム型結晶構造を有する半導体膜を含む積層体をより安定して安価に製造可能となる。

[0020] このとき、前記ステージにおける前記基体との接触面のうねり W_a が $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0021] このようにすれば、基体との接触面積が増加することで熱伝導が向上し、成膜用原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくならず半導体膜の結晶配向性が低下しないため、高品質な積層体を安定して製造することができる。

[0022] また、本発明は、積層体であって、

基体と、前記基体の第1主表面上に直接又は別の層を介してコランダム型結晶構造を有する半導体膜とを備え、前記基体の第1主表面の反対面となる第2主表面の表面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下のものである積層体を提供する。

[0023] このような積層体は、コランダム型結晶構造を有する、高品質かつ半導体膜装置の製造に適した積層体である。

[0024] このとき、前記基体の厚さが $50 \mu\text{m}$ 以上 $5000 \mu\text{m}$ 以下のものであることが好ましい。

[0025] このようにすれば、前記基体の温度維持が容易になるので、さらに膜厚の厚い積層体とすることができるものとなる。

[0026] このとき、前記基体が、単結晶のものであることが好ましい。

- [0027] このようにすれば、さらに高品質な積層体とすることができる。
- [0028] このとき、前記半導体膜は、膜厚が1 μm 以上のものであることが好ましい。
- [0029] このような積層体とすれば、半導体装置の設計自由度のより高い積層体とすることができる。
- [0030] また、本発明は、半導体装置であって、半導体層と電極とを少なくとも含み、前記半導体層として、上記積層体の少なくとも一部を含む半導体装置を提供する。
- [0031] これにより、高性能な半導体装置を提供することができる。

発明の効果

- [0032] 以上のように、本発明によれば、高品質なコランダム型結晶薄膜の厚膜を安定して形成可能な積層体の製造方法を提供できる。また、本発明によれば、結晶配向性に優れた高品質かつ半導体装置製造に適した積層体を提供できる。また、本発明によれば高性能な半導体装置を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1]本発明に係る成膜方法に用いる成膜装置の一形態を示した図である。
[図2]本発明に係る積層体の一形態を説明する図である。
[図3]本発明に係る半導体装置の一形態を説明する図である。

発明を実施するための形態

- [0034] 上述のように、結晶配向性に優れた高品質なコランダム型結晶薄膜を含む厚膜を安定して形成可能な積層体の製造方法、ならびに高品質かつ半導体装置の製造に適した積層体が求められていた。
- [0035] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、このような問題は、酸化ガリウム系薄膜の熱伝導度が低いこと、およびミストCVDでの成膜が低温の液滴を介して行われることにより、成長中の膜表面で比較的大きな温度低下が生じることに起因していると考えた。そこで、基体をステージに載置するステップと、前記基体を加熱するステップと、成膜用原料溶液を霧化するステップと、前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合

させて混合気を形成するステップと、前記混合気を前記基体に供給して成膜を行うステップを含み、前記ステージにおける前記基体との接触面と、前記基体における前記ステージとの接触面の表面粗さ R_a を $0.5 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、結晶性が高く、十分な膜厚を有するコランダム型結晶薄膜を含む積層体が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0036] 即ち、本発明は、コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造方法であって、

基体をステージに載置するステップと、

前記基体を加熱するステップと、

成膜用原料溶液を霧化するステップと、

前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成するステップと、

前記混合気を前記基体に供給して成膜を行うステップと

を含み、

前記ステージにおける前記基体との接触面及び、前記基体における前記ステージとの接触面の表面粗さ R_a を $0.5 \mu\text{m}$ 以下とする積層体の製造方法である。

[0037] また、本発明者らは、コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造装置であって、

基体を載置するステージと、

前記基体を加熱する加熱手段と、

成膜用原料溶液を霧化する霧化手段と、

前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を前記基体に供給する混合気供給手段を含み、

前記ステージにおける前記基体との接触面の表面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である積層体の製造装置とすることで、高品質かつ半導体装置製造に適した積層体を製造可能な装置となることを見出し、本発明を完成した。

[0038] また、本発明者らは、積層体であって、

基体と、前記基体の第1主表面上に直接又は別の層を介してコランダム型結晶構造を有する半導体膜とを備え、前記基体の第1主表面の反対面となる第2主表面の表面粗さ R_a が $0.5\mu\text{m}$ 以下のものである積層体とすることで、高品質かつ半導体装置製造に適した積層体となることを見出し、本発明を完成した。

[0039] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0040] 以下、図面を参照して説明する。

[0041] (積層体)

図2は、本発明の積層体の一形態を説明する図である。本発明の積層体200は基体201と、基体201の上に直接形成された下地層202とコランダム構造を有する結晶層203で構成されている。前記基体201は第1主表面201aとその反対面となる第2主表面201bを有し、前記第2主表面の表面粗さ R_a が $0.5\mu\text{m}$ 以下である。結晶層203が本発明の積層体の半導体膜に相当する。

[0042] 基体201は、第1主表面とその反対面となる第2主表面を有し、形成する膜を支持できるものであれば特に限定されず、後述する図1の基体130と同様のものであってよい。特に単結晶のものが好ましい。

[0043] また基体201の形状としては、第1主表面とその反対面となる第2主表面を有するものであればよく、例えば、平板や円板等の板状、棒状、円柱状、角柱状、筒状、リング状などとしてよいが、好ましくは板状とするのが良い。本発明においては、膜を形成する基体の第1主表面の反対側に位置する第2主表面（裏面ともいう）の表面粗さ R_a が $0.5\mu\text{m}$ 以下である。また、より好ましくは、うねり $Warp$ （以降 Wa と表記する）が $50\mu\text{m}$ 以下であるのが良い。表面粗さ R_a は小さければ小さいほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば 0.1nm 以上とすることができる。表面粗さ R_a は、該主表面上の1つ以上の任意箇所において、測定長を例えば $10\mu\text{m}$ 以上として測定されてよい。うねり Wa は小さければ小さいほど好ましく

、下限値は特に限定されないが、例えば $0.5\mu\text{m}$ 以上とすることができる。うねり W_a は、基体201の形状に応じて適宜決定される該主表面上の1つ以上の任意直線上で測定されてよい。例えば、直径 10cm の円板型の基体では、基体中心で直角に交わる2直線上における任意の長さを測定長とすることができる。尚、表面粗さ R_a 及びうねり W_a は、触針法、原子間力顕微鏡（AFM）法、あるいは光干渉法、共焦点法、焦点移動による画像合成法といったレーザー顕微鏡や共焦点顕微鏡を用いた非接触式の測定法による表面形状測定結果を用い、JIS B 0601に基づき算出して得た値をいう。このようなものは、高品質で基体第2主表面からの光照射による積層体の加工が可能なものであり、半導体装置の設計自由度が大きくなる。また、後述のように、平滑な基体載置面を有するステージと組み合わせて成膜することで、厚く成膜しても結晶配向性に優れた高品質の半導体膜を備えた積層体とすることができるものである。このような基体表面の平滑性は、例えばサファイアの場合、結晶を加工して得られた基板の表面を、ダイヤモンド砥粒でラップ加工し、その後さらにコロイダルシリカを用いた化学機械研磨（CMP）により鏡面仕上げを施すことで容易に得られる。

[0044] また、第1主表面である半導体膜形成面の面積が 5cm^2 以上、より好ましくは 10cm^2 以上、かつ厚さが $50\sim 5000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $100\sim 2000\mu\text{m}$ の基体が好適に使用できる。 $50\mu\text{m}$ 以上であれば半導体膜を支持することが容易であり、 $5000\mu\text{m}$ 以下であれば単に基体単価減になるだけでなく、半導体装置製造工程においてバッチ毎の処理枚数が増えることで生産性が向上する。

[0045] 結晶層203は、コランダム型結晶構造を有する半導体膜であれば特に限定されない。コランダム型結晶は金属酸化物結晶であるが、この金属として例えば、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Ga、Rh、In、Irを主成分として含んでいてよい。また、結晶層203は、多結晶であってもよいが、単結晶であることが好ましい。結晶層203の組成は、この薄膜中に含まれる金属元素中のガリウム、インジウム、アルミニウムおよび鉄の

合計の原子比が0.5以上であることが好ましく、金属元素中のガリウムの原子比が0.5以上であることがより好ましい。また、これに加えてさらに膜厚を1 μm 以上とすると、より半導体装置に適した膜となるので好ましい。膜厚の上限値は特に限定されないが、例えば20 μm 以下とすることができる。尚、積層体各層の膜厚は、成膜時間を調整することによって任意の膜厚とすることができる。

[0046] また、結晶層203はドーパント元素を含んでいても良い。ドーパントは特に限定されず、スズ、シリコン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウムまたはニオブなどのn型ドーパントや、あるいは、銅、銀、コバルト、イリジウム、ロジウム、マグネシウム、ニッケル等のp型ドーパントなどが挙げられる。ドーパントの濃度は、目的とする半導体装置の設計に応じて適宜調整されるが、例えば $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ であってよい。

[0047] 下地層202は、例えば結晶層203とは別の組成のコランダム構造を有する半導体膜や、コランダム構造以外の結晶薄膜、あるいはアモルファス薄膜であってよい。

[0048] また下地層202は、目的に応じて、たとえば基体201と結晶層203間の格子不整合や熱応力を緩和するための応力緩和層としてもよいし、後の工程で基体201から結晶層203を剥離するための犠牲層としてもよい。応力緩和層としては、例えば、 Al_2O_3 基板上に $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜を形成する場合、下地層（応力緩和層）202として、例えば、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) を形成し、基体201側から結晶層203側へ向かってxの値を小さくしていくのが良い。また、犠牲層としては、バンドギャップが結晶層203よりも小さい材料や、水、酸、アルカリなどの溶液やアルコール類、ケトン類に可溶性をもつものが好適に用いられ、例えばSi、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Ge、Rh、In、Sn、Irを含む酸化物の結晶膜またはアモルファス膜であってよく、より好ましくは Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 Ni_2O_3 、 Rh_2O_3 、 In_2O_3 、 Ir_2O_3 あるいはこれらの混晶

が好ましい。また、下地層 202 はドーパントを含んでいても良いし、含んでいなくても良い。

[0049] 尚、図 2 では基体 201 の上に下地層 202 と結晶層 203 がそれぞれ 1 層ずつ形成されている例を示しているが、本発明はこれに限らず、下地層 202 と結晶層 203 はどちらかあるいは両方が複数層形成されていてもよい。また結晶層 203 は、下地層 202 を形成せず、基体 201 上に直接形成してもよい。また、図には示していないが、結晶層 203 の上にさらに結晶質または非晶質の導電体層や絶縁体層などを積層してもよい。

[0050] 本発明の積層体においては、半導体膜または半導体膜を含む積層体を基体から剥離してもよい。剥離手段は特に限定されず、公知の手段であってよい。剥離手段の方法としては、例えば、機械的衝撃を与えて剥離する手段、熱を加えて熱応力を利用して剥離する手段、超音波振動などの振動を加えて剥離する手段、エッチングして剥離する手段、光吸収による膜の状態変化を利用して剥離する手段などが挙げられる。このようにして剥離された膜は、十分な膜厚がある場合には、自立膜とすることもできる。

[0051] (半導体装置)

本発明の半導体装置は、半導体層と電極とを少なくとも含み、前記半導体層として、上記積層体の少なくとも一部を含むことができる。

[0052] 本発明の積層体における半導体膜は、結晶配向性が良好で、電気特性に優れており、工業的に有用なものである。このような積層体は、半導体装置等に好適に用いることができ、とりわけ、パワーデバイスに有用である。また、積層体の一部として形成された半導体膜をそのままの状態（積層体の状態）で用いてもよいし、前記基体等から公知の方法により剥離等した後に、半導体装置等に適用してもよい。

[0053] また、半導体装置は、電極が半導体層の片面側に形成された横型の素子（横型デバイス）と、半導体層の表裏両面側にそれぞれ電極を有する縦型の素子（縦型デバイス）に分類することができ、本発明の積層体の少なくとも一部は、横型デバイスにも縦型デバイスにも好適に用いることができる。特に

、本発明の積層体の少なくとも一部は、縦型デバイスに用いることが好ましい。

[0054] 前記半導体装置としては、例えば、ショットキーバリアダイオード（SBD）、金属半導体電界効果トランジスタ（MESFET）、高電子移動度トランジスタ（HEMT）、金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ（MOSFET）、接合電界効果トランジスタ（JFET）、絶縁ゲート型バイポーラトランジスタ（IGBT）又は発光ダイオード（LED）などが挙げられる。

[0055] なお、本発明の積層体を用いた半導体装置において、仕様や目的に応じて、さらに他の層（例えば絶縁体層や導体層）などが含まれていてもよいし、また、下地層は適宜、追加、省略してもよい。

[0056] 本発明の積層体を用いた半導体装置の好適な例を図3に示す。図3は、ショットキーバリアダイオード（SBD）の一例である。ショットキーバリアダイオード（SBD）300は、相対的に低濃度のドーピングを施したn⁻型半導体層301a、相対的に高濃度のドーピングを施したn⁺型半導体層301b、ショットキー電極302及びオーミック電極303を備えている。このうち、n⁻型半導体層301a及びn⁺型半導体層301bが本発明の積層体の一部を用いたものである。

[0057] ショットキー電極302及びオーミック電極303の材料は、公知の電極材料であってもよく、前記電極材料としては、例えば、アルミニウム、モリブデン、コバルト、ジルコニウム、スズ、ニオブ、鉄、クロム、タンタル、チタン、金、プラチナ、バナジウム、マンガン、ニッケル、銅、ハフニウム、タングステン、イリジウム、亜鉛、インジウム、パラジウム、ネオジムもしくは銀等の金属又はこれらの合金、酸化銀、酸化錫、酸化亜鉛、酸化レニウム、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の金属酸化物導電膜、ポリアニリン、ポリチオフェン又はポリピロールなどの有機導電性化合物、又はこれらの混合物並びに積層体などが挙げられる。

[0058] ショットキー電極302及びオーミック電極303の形成は、例えば、真空蒸着法又はスパッタリング法などの公知の手段により行うことができる。より具体的には、例えば、前記金属のうち2種類の第1の金属と第2の金属とを用いてショットキー電極を形成する場合、第1の金属からなる層と第2の金属からなる層を積層させ、第1の金属からなる層及び第2の金属からなる層に対して、フォトリソグラフィの手法を利用したパターニングを施すことにより形成することができる。

[0059] ショットキーバリアダイオード(SBD)300に逆バイアスが印加された場合には、空乏層(図示せず)がn-型半導体層301aの中に広がるため、高耐圧のSBDとなる。また、順バイアスが印加された場合には、オーミック電極303からショットキー電極302へ電子が流れる。したがって、本発明に係るSBDは、高耐圧・大電流用に優れており、スイッチング速度も速く、耐圧性・信頼性にも優れている。

[0060] (成膜装置)

以下、図面を参照して説明する。

[0061] 図1は、本発明の積層体の製造に好適に用いられる成膜装置の構成の一形態を説明する図である。本発明の積層体の製造に好適に用いられる成膜装置100は、少なくとも、成膜用原料溶液121を霧化して成膜用原料ミスト122を形成する原料容器120と、成膜用原料ミスト122を基体130に供給して基体130上に膜を形成する成膜室131と、基体130を載置するステージ135と、ステージ135を加熱する加熱手段132を具備する。成膜装置100は、さらに、キャリアガス供給部111を具備し、キャリアガス供給部111、原料容器120、および成膜室131は配管113および124で接続されている。キャリアガス151と成膜用原料ミスト122は原料容器120で混合されて混合気152を形成し、成膜室131へ供給される。

[0062] 成膜用原料溶液121はミスト化が可能であれば特に限定されず、金属を錯体または塩の形態で有機溶媒または水に溶解あるいは分散させたものを用

いることができる。また前記金属は、金属酸化物結晶としてコランダム構造を形成可能な金属であれば限定されず、例えば、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Ga、Rh、In、Irが挙げられる。塩の形態としては、例えば塩化金属塩、臭化金属塩、ヨウ化金属塩といったハロゲン化塩が挙げられる。また、上記金属を塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸といったハロゲン化水素などに溶解した塩溶液として用いることもできる。錯体の形態としては、例えばアセチルアセトン錯体、カルボニル錯体、アンミン錯体、ヒドリド錯体などが挙げられる。また上記塩溶液にアセチルアセトンを混合することによってもアセチルアセトナート錯体を形成することもできる。

[0063] 成膜用原料溶液中の金属の含有量は、特に限定されず、目的に応じて適宜設定できる。好ましくは、 0.001 mol/L 以上、 2 mol/L 以下であり、より好ましくは 0.01 mol/L 以上、 0.7 mol/L 以下であるのがよい。

[0064] また、成膜用原料溶液にはドーパントが含まれていてもよい。ドーパントは特に限定されず、スズ、シリコン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウムまたはニオブなどのn型ドーパントや、あるいは、銅、銀、コバルト、イリジウム、ロジウム、マグネシウム、ニッケル等のp型ドーパントなどが挙げられる。

[0065] 成膜用原料溶液121の霧化手段は、成膜用原料溶液121を霧化または液滴化できさえすれば特に限定されず、公知の手段であってよいが、本発明においては、超音波を用いる霧化手段が好ましい。超音波を用いて得られたミストまたは液滴は、初速度がゼロであり、空中に浮遊するので好ましく、例えば、スプレーのように吹き付けるのではなく、空間に浮遊してガスとして搬送することが可能なミストであるので衝突エネルギーによる損傷がないため非常に好適である。液滴サイズは、特に限定されず、数mm程度の液滴であってもよいが、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $10\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0066] また、原料容器120は、成膜する材料などに応じて複数台を備えていて

も良い。またこの場合、複数の原料容器 120 から成膜室 131 へ供給される混合気 152 は、それぞれ独立して成膜室 131 に供給されても良いし、配管 124 中、あるいは混合用の容器（不図示）などを別途設けて混合しても良い。

[0067] 原料容器 120 は成膜用原料溶液 121 を直接的または間接的に温度調整する温度制御手段（不図示）をさらに具備して良い。成膜用原料溶液 121 の温度は、霧化が可能な温度であれば特に限定されないが、好ましくは 10℃ から 90℃ であるのがよく、より好ましくは 20℃ から 50℃ とするのが良い。このようにすることで、基体 130 の膜形成面における温度低下が緩和され、より良好な成膜が可能になる。一方 90℃ を超えると、成膜用原料ミスト 122 の気化が促進され、成膜での収率が低下したり、膜表面に欠陥を導入したりする。

[0068] キャリアガス供給部 111 は、キャリアガス 151 を供給する。キャリアガス 151 の種類は特に限定されず、窒素やアルゴンといった不活性ガスの他、空気、酸素、オゾン、あるいは水素やフォーミングガスといった還元ガスを用いることもできるし、これらのガスを複数混合して用いることもできる。キャリアガスの流量は、基体サイズや成膜室の大きさにより適宜設定すればよく、例えば 0.01~100L/分程度とすることができる。

[0069] また、キャリアガス供給部 111 は、空気圧縮機や各種ガスボンベまたは窒素ガス分離機などでもよく、また、ガスの供給流量を制御する機構を備えることもできる。

[0070] 配管 113、124 は成膜用原料溶液 121 や成膜室 131 内外における温度などに対して十分な安定性を持つものであれば特に限定されず、石英の他、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂などといった一般的な樹脂製の配管を広く用いることができる。

[0071] また、図には示していないが、キャリアガス供給部 111 から原料容器 120 を介さない配管を別途配管 124 に接続し、混合気 152 へさらに希釈

ガスを添加し、成膜用原料ミスト122とキャリアガス151の割合を調節することも可能である。希釈ガスの流量は適宜設定すればよく、例えばキャリアガスの0.1~10倍/分とすることができる。希釈ガスは、例えば原料容器120の下流側へ供給するとよい。希釈ガスはキャリアガス151と同じものを用いても良いし、異なるものを用いても良い。

[0072] 成膜室131には、配管124に連結され、混合気152を成膜室131内に供給する供給管134が設置されている。供給管134は、たとえば石英やガラス、あるいは樹脂製のチューブ等を使用することができる。また供給管134からのミスト供給に影響を及ぼさない位置に排ガスの排気口133を設けていて良い。

[0073] 成膜室131の構造や材質等は特に限定されるものではなく、例えば、アルミニウムやステンレスなどの金属を用いて良いし、より高温で成膜を行う場合には石英や炭化シリコンまたはガラスを用いても良い。

[0074] 成膜室131の底部にはステージ135が設置されており、ステージ135には基体130が載置されている。ステージ135は加熱手段132を備えており、ステージ135が加熱されることにより基体130が加熱される。基体130の加熱は、使用する成膜用原料ミスト122や成膜条件により適宜調整されるが、一般に120℃~600℃の範囲とすることができる。

[0075] ステージ135の材料は、成膜に用いる原料や加熱温度などのプロセス条件に応じて適宜選択されれば良く、例えばステンレス、ハステロイ、真鍮、銅、グラファイトなどの他、炭化ケイ素、アルミナ、窒化アルミなどのセラミックが好適に用いられる。また、加熱手段132には公知の加熱手段が適用でき、抵抗加熱、電磁誘導加熱、あるいはランプ加熱などが好適に用いられる。また、基体130への熱伝導を高めるため、ステージ135の基体載置面の表面粗さRaは0.5μm以下である。また、より好ましくは、うねりWaが50μm以下であるのが良い。表面粗さRaは小さければ小さいほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば0.1nm以上とすることができる。Raが0.5μmを超えると基体130との接触面積が減少す

ることで熱伝導が悪化し、成膜用原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくなって半導体膜の結晶配向性が低下する。表面粗さ R_a は、該載置面上の1つ以上の任意箇所において、測定長を例えば $20 \mu\text{m}$ 以上として測定されてよい。うねり W_a は小さければ小さいほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば $0.5 \mu\text{m}$ 以上とすることができる。 W_a が $50 \mu\text{m}$ 以下であれば、基体130との接触面積が増加することで熱伝導が向上し、成膜用原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくならず半導体膜の結晶配向性が低下しない。うねり W_a は、該載置面の形状に応じて適宜決定される該載置面上の1つ以上の任意直線上で測定されてよい。例えば、該載置面が円形である場合、該円の中心で直角に交わる2直線上において、該円の直径を測定長とすることができる。尚、表面粗さ R_a 及びうねり W_a は、触針法、原子間力顕微鏡 (AFM) 法、あるいは光干渉法、共焦点法、焦点移動による画像合成法といったレーザー顕微鏡や共焦点顕微鏡を用いた非接触式の測定法による表面形状測定結果を用い、JIS B 0601に基づき算出して得た値をいう。

[0076] またステージ135は、図には示していない基体固定機構をさらに備えていて良い。この場合、真空チャックや静電チャックあるいはメカクランプなど、公知の基体固定機構が好適に用いられるが、好ましくは真空チャックを用いるのが良い。この場合の真空度は、基体の保持と加熱を安定的に行うために、真空度を 80kPa 以下とするのが良い。また該真空度は低ければ低いほど良いが、一方で真空ポンプが大型化するため、コストの面から 1kPa 以上とすることができる。

[0077] (積層体の製造装置)

また、本発明は、コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造装置であって、

基体を載置するステージと、

前記基体を加熱する加熱手段と、

成膜用原料溶液を霧化する霧化手段と、

前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を前記基体に供給する混合気供給手段を含み、

前記ステージにおける前記基体との接触面の表面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である積層体の製造装置である。

[0078] 本発明においては、前記ステージにおける前記基体との接触面のうねり W_a が $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。うねり W_a は小さければ小さいほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば $0.5 \mu\text{m}$ 以上とすることができる。 W_a が $50 \mu\text{m}$ 以下であれば、基体 130 との接触面積が増加することで熱伝導が向上し、成膜用原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくならず半導体膜の結晶配向性が低下しない。うねり W_a は、該載置面の形状に応じて適宜決定される該載置面上の 1 つ以上の任意直線上で測定されてよい。例えば、該載置面が円形である場合、該円の中心で直角に交わる 2 直線上において、該円の直径を測定長とすることができる。

[0079] (積層体の製造方法)

また、本発明は、コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造方法であって、

基体をステージに載置するステップと、

前記基体を加熱するステップと、

成膜用原料溶液を霧化するステップと、

前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成するステップと、

前記混合気を前記基体に供給して成膜を行うステップとを含み、

前記ステージにおける前記基体との接触面及び、前記基体における前記ステージとの接触面の表面粗さ R_a を $0.5 \mu\text{m}$ 以下とする積層体の製造方法である。

[0080] 本発明においては、基体として半導体膜を形成する第 1 主表面の反対側に位置する第 2 主表面（裏面ともいう）の表面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下のも

のを用いる。第2主表面とは即ち、基体130がステージ135の載置面と接触する面であり、前記第2主表面の表面粗さRaが $0.5\mu\text{m}$ を超えるとステージ135の基体載置面との接触面積が減少することで熱伝導が悪化し、原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくなって半導体膜の結晶配向性が低下する。ここで、基体130の形状としては、第1主表面と第1主表面の反対側に位置する第2主表面を有するものであればよく、例えば、平板や円板等の板状、棒状、円柱状、角柱状、筒状、リング状などとしてよいが、好ましくは板状とするのが良い。

[0081] 基体130は、形成する半導体膜を支持できるものであれば特に限定されない。基体130の材料も、特に限定されず、公知のものであってよく、有機化合物であってもよいし、無機化合物であってもよい。例えば、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フッ素樹脂、鉄やアルミニウム、ステンレス鋼、金等の金属や、石英、ガラス、炭酸カルシウム、酸化ガリウム、 ZnO 等が挙げられるが、特に単結晶基板が好ましく、 GaN 、 SiC 、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム、シリコン、サファイア、 α 型酸化ガリウムの単結晶基板を用いるとより結晶配向性の良好な積層体を得られやすくなるので好ましい。

[0082] また、半導体膜形成面の面積が 5cm^2 以上、より好ましくは 10cm^2 以上、かつ厚さが $50\sim 5000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $100\sim 2000\mu\text{m}$ の基体が好適に使用できる。 $50\mu\text{m}$ 以上であれば半導体膜を支持することが容易であり、 $5000\mu\text{m}$ 以下であれば成膜用原料ミストによる基体表面の温度低下が著しくならず、半導体膜の結晶配向性が低下しない。

[0083] また、基体130への熱伝導を高めるため、ステージ135の基体載置面の表面粗さRaは $0.5\mu\text{m}$ 以下とする。また、より好ましくは、うねりWaが $50\mu\text{m}$ 以下であるのが良い。表面粗さRaは小さければ小さいほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば 0.1nm 以上とすることができる。表面粗さRaが $0.5\mu\text{m}$ を超えると基体130との接触面積が減

少することで熱伝導が悪化し、成膜用原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくなって半導体膜の結晶配向性が低下する。表面粗さ R_a は、該載置面上の1つ以上の任意箇所において、測定長を例えば $20\ \mu\text{m}$ 以上として測定されてよい。うねり W_a は小さければ小さいほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば $0.5\ \mu\text{m}$ 以上とすることができる。 W_a が $50\ \mu\text{m}$ 以下であれば、基体130との接触面積が増加することで熱伝導が向上し、成膜用原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくならず半導体膜の結晶配向性が低下しない。うねり W_a は、該載置面の形状に応じて適宜決定される該載置面上の1つ以上の任意直線上で測定されてよい。例えば、該載置面が円形である場合、該円の中心で直角に交わる2直線上において、該円の直径を測定長とすることができる。尚、表面粗さ R_a 及びうねり W_a は、触針法、原子間力顕微鏡 (AFM) 法、あるいは光干渉法、共焦点法、焦点移動による画像合成法といったレーザー顕微鏡や共焦点顕微鏡を用いた非接触式の測定法による表面形状測定結果を用い、JIS B 0601に基づき算出して得た値をいう。そして、このようなステージと上記のような第2主表面の表面粗さ R_a が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の基体を組み合わせることで、厚く成膜した場合でも結晶性配向性に優れた高品質な積層体を得ることができる。このとき前記半導体膜の膜厚は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。

[0084] 基体をステージに載置するステップにおいて、基体をステージに載置する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。またステージ135は、図には示していない基体固定機構をさらに備えていて良い。この場合、真空チャックや静電チャックあるいはメカクランプなど、公知の基体固定機構が好適に用いられる。が、好ましくは真空チャックを用いるのが良い。この場合の真空度は、基体の保持と加熱を安定的に行うために、真空度を $80\ \text{kPa}$ 以下とするのが良い。また該真空度は低ければ低いほど良いが、一方で真空ポンプが大型化するため、コストの面から $1\ \text{kPa}$ 以上とすることができる。

- [0085] 前記基体を加熱するステップにおいて、加熱方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、特に前記ステージを加熱することが好ましい。また、加熱温度は特に限定されない。
- [0086] 成膜用原料溶液を霧化するステップにおいて、成膜用原料溶液を霧化する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、好ましくは超音波を用いる方法である。成膜用原料溶液は霧化が可能であれば特に限定されず、金属を錯体または塩の形態で有機溶媒または水に溶解あるいは分散させたものを用いることができる。
- [0087] 前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成するステップにおいて、霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。キャリアガスの種類は特に限定されず、窒素やアルゴンといった不活性ガスの他、空気、酸素、オゾン、あるいは水素やフォーミングガスといった還元ガスを用いることもできるし、これらのガスを複数混合して用いることもできる。
- [0088] 前記混合気を前記基体に供給して成膜を行うステップにおいて、混合気を基体に供給する方法や成膜を行う方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。
- [0089] このような積層体の製造方法であれば、結晶配向性に優れ高品質なコランダム型結晶構造を有する半導体膜の厚膜を安定して形成可能な積層体の製造方法を提供できる。
- [0090] (積層体の製造システム)
- また、本発明は、コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造システムであって、
- 基体をステージに載置する機構と、
 - 前記基体を加熱する機構と、
 - 成膜用原料溶液を霧化する機構と、
 - 前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成

する機構と、

前記混合気を前記基体に供給して成膜を行う機構と
を含み、

前記ステージにおける前記基体との接触面及び、前記基体における前記ステージとの接触面の表面粗さ R_a を $0.5\mu\text{m}$ 以下とする積層体の製造システムである。

[0091] 本発明においては、基体として半導体膜を形成する第1主表面の反対側に位置する第2主表面（裏面ともいう）の表面粗さ R_a が $0.5\mu\text{m}$ 以下のものを用いる。第2主表面とは即ち、基体130がステージ135の載置面と接触する面であり、前記第2主表面の表面粗さ R_a が $0.5\mu\text{m}$ を超えるとステージ135の基体載置面との接触面積が減少することで熱伝導が悪化し、原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくなって半導体膜の結晶配向性が低下する。ここで、基体130の形状としては、第1主表面と第1主表面の反対側に位置する第2主表面を有するものであればよく、例えば、平板や円板等の板状、棒状、円柱状、角柱状、筒状、リング状などとしてよいが、好ましくは板状とするのが良い。

[0092] 基体130は、形成する半導体膜を支持できるものであれば特に限定されない。基体130の材料も、特に限定されず、公知のものであってよく、有機化合物であってもよいし、無機化合物であってもよい。例えば、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フッ素樹脂、鉄やアルミニウム、ステンレス鋼、金等の金属や、石英、ガラス、炭酸カルシウム、酸化ガリウム、 ZnO 等が挙げられるが、特に単結晶基板が好ましく、 GaN 、 SiC 、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム、シリコン、サファイア、 α 型酸化ガリウムの単結晶基板を用いるとより結晶配向性の良好な積層体を得られやすくなるので好ましい。

[0093] また、半導体膜形成面の面積が 5cm^2 以上、より好ましくは 10cm^2 以上、かつ厚さが $50\sim 5000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $100\sim 2000\mu\text{m}$

の基体が好適に使用できる。50 μm 以上であれば半導体膜を支持することが容易であり、5000 μm 以下であれば成膜用原料ミストによる基体表面の温度低下が著しくならず、半導体膜の結晶配向性が低下しない。

[0094] また、基体130への熱伝導を高めるため、ステージ135の基体載置面の表面粗さ R_a は0.5 μm 以下とする。また、より好ましくは、うねり W_a が50 μm 以下であるのが良い。表面粗さ R_a は小さければ小さいほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば0.1 nm以上とすることができる。表面粗さ R_a が0.5 μm を超えると基体130との接触面積が減少することで熱伝導が悪化し、成膜用原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくなって半導体膜の結晶配向性が低下する。表面粗さ R_a は、該載置面上の1つ以上の任意箇所において、測定長を例えば20 μm 以上として測定されてよい。うねり W_a は小さければ小さいほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば0.5 μm 以上とすることができる。 W_a が50 μm 以下であれば、基体130との接触面積が増加することで熱伝導が向上し、成膜用原料ミストによる成膜中の基体表面の温度低下が著しくならず半導体膜の結晶配向性が低下しない。うねり W_a は、該載置面の形状に応じて適宜決定される該載置面上の1つ以上の任意直線上で測定されてよい。例えば、該載置面が円形である場合、該円の中心で直角に交わる2直線上において、該円の直径を測定長とすることができる。尚、表面粗さ R_a 及びうねり W_a は、触針法、原子間力顕微鏡（AFM）法、あるいは光干渉法、共焦点法、焦点移動による画像合成法といったレーザー顕微鏡や共焦点顕微鏡を用いた非接触式の測定法による表面形状測定結果を用い、JIS B 0601に基づき算出して得た値をいう。そして、このようなステージと上記のような第2主表面の表面粗さ R_a が0.5 μm 以下の基体を組み合わせることで、厚く成膜した場合でも結晶性配向性に優れた高品質な積層体を得ることができる。このとき前記半導体膜の膜厚は、1 μm 以上とすることが好ましい。

[0095] 基体をステージに載置する機構において、基体をステージに載置する方法

は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。またステージ135は、図には示していない基体固定機構をさらに備えていて良い。この場合、真空チャックや静電チャックあるいはメカクランプなど、公知の基体固定機構が好適に用いられる。が、好ましくは真空チャックを用いるのが良い。この場合の真空度は、基体の保持と加熱を安定的に行うために、真空度を80 kPa以下とするのが良い。また該真空度は低ければ低いほど良いが、一方で真空ポンプが大型化するため、コストの面から1 kPa以上とすることができる。

[0096] 前記基体を加熱する機構において、加熱方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、特に前記ステージを加熱することが好ましい。また、加熱温度は特に限定されない。

[0097] 成膜用原料溶液を霧化する機構において、成膜用原料溶液を霧化する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、好ましくは超音波を用いる方法である。成膜用原料溶液は霧化が可能であれば特に限定されず、金属を錯体または塩の形態で有機溶媒または水に溶解あるいは分散させたものを用いることができる。

[0098] 前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成する機構において、霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。キャリアガスの種類は特に限定されず、窒素やアルゴンといった不活性ガスの他、空気、酸素、オゾン、あるいは水素やフォーミングガスといった還元ガスを用いることもできるし、これらのガスを複数混合して用いることもできる。

[0099] 前記混合気を前記基体に供給して成膜を行う機構において、混合気を基体に供給する方法や成膜を行う方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

[0100] このような積層体の製造方法であれば、結晶配向性に優れ高品質なコランダム型結晶構造を有する半導体膜の厚膜を安定して形成可能な積層体の製造

方法を提供できる。

実施例

[0101] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0102] (実施例1)

図1に示した成膜装置を用いて、 α -酸化ガリウムの成膜を行った。

成膜用霧化手段には、石英製の原料容器と2基の超音波振動子（周波数2.4MHz）を備えた霧化装置を使用した。成膜室は石英製で、石英製の供給管と、炭化ケイ素製のホットプレートステージとして備えたものを用いた。ステージの基体載置面における面粗さRaは0.05 μ mであり、うねりWaは4.3 μ mであった。また、キャリアガス供給には窒素ガスが充填されたガスポンペを使用した。ガスポンペと成膜用霧化装置をウレタン樹脂製チューブで接続し、さらに成膜用霧化装置と供給管を石英製の配管で接続した。

次に、純水に34%の塩酸を体積比で1%加えた溶液にガリウムアセチルアセトナートを0.1mol/Lの割合で混合し、スターラーで60分間攪拌して溶解させ、成膜用原料溶液とした。

次に、成膜用原料溶液を原料容器に充填し、超音波振動子により超音波伝播水を通じて原料容器内の成膜用原料溶液に超音波振動を伝播させて、成膜用原料溶液を霧化（ミスト化）した。またこのとき、上記超音波伝播水を温度調整し、成膜用原料溶液を35 $^{\circ}$ Cに保った。

次に、直径10cm（4インチ）、厚さ0.6mm、裏面の面粗さRaが0.05 μ mおよびうねりWaが1.9 μ mのc面サファイア基板（基体）を、ステージの載置面に載置し、真空ポンプで20kPaに減圧して固定した。この後、ステージ表面の温度が500 $^{\circ}$ Cになるようにステージを加熱した。

次に、原料容器に窒素ガスを5L/minの流量で加え、成膜室にミストと窒素ガスの混合気を30分間供給して成膜を行った。この直後、窒素ガス

の供給を停止し、成膜室への混合気供給を停止した。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、さらにX線回折のロッキングカーブ測定により半値幅を評価した。また偏光解析法により結晶層の膜厚を測定した。

[0103] (実施例2)

ステージにおける基体載置面の面粗さRaを $0.45\ \mu\text{m}$ および基体裏面の面粗さRaを $0.41\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例1と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0104] (実施例3)

成膜室への混合気供給時間を150分間としたこと以外は、実施例2と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例1と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0105] (実施例4)

基板固定の真空度を75kPaとしたこと以外は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例1と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0106] (比較例1)

ステージにおける基体載置面の面粗さRaを $0.60\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例 1 と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0107] (比較例 2)

基体裏面の面粗さ R_a を $0.62 \mu\text{m}$ とした以外は実施例 1 と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例 1 と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0108] (比較例 3)

基体裏面の面粗さ R_a を $0.62 \mu\text{m}$ とし、さらに成膜室への混合気供給時間を 150 分間としたこと以外は実施例 1 と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例 1 と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0109] (比較例 4)

基体裏面の面粗さ R_a を $0.62 \mu\text{m}$ とし、さらに基板固定の真空度を 95kPa としたこと以外は実施例 1 と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例 1 と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0110] (実施例 5)

基体裏面のうねり W_a を $45.8 \mu\text{m}$ としたことは、実施例 1 と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例 1 と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0111] (実施例 6)

ステージ載置面のうねり W_a を $48.2 \mu\text{m}$ としたことは、実施例 1 と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例1と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0112] (実施例7)

基体裏面のうねり W_a を47.7 μm とし、ステージ載置面のうねり W_a を48.2 μm としたこと以外は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例1と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0113] (実施例8)

ステージ載置面のうねり W_a を59.7 μm としたこと以外は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例1と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0114] (実施例9)

基体裏面のうねり W_a を52.1 μm としたこと以外は、実施例1と同様に成膜を行った。

作製した積層体の結晶層は、X線回折測定により $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

この後、実施例1と同様に結晶層の半値幅及び膜厚を評価した。

[0115] 実施例1～9及び比較例1～4において得られた結晶層の膜厚およびロッキングカーブ半値幅を表1に示す。

[表1]

| | ステージ載置面 | | 基体裏面 | | 真空チャック | 結晶層膜厚 | 半値幅 |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------|-------------------|------|
| | Ra[μm] | Wa[μm] | Ra[μm] | Wa[μm] | 真空度[kPa] | [μm] | [秒] |
| 実施例 1 | 0.05 | 4.3 | 0.05 | 1.9 | 20 | 1.25 | 10.5 |
| 実施例 2 | 0.45 | 4.3 | 0.41 | 2.2 | 20 | 1.23 | 14.3 |
| 実施例 3 | 0.45 | 4.5 | 0.41 | 2.1 | 20 | 5.75 | 13.1 |
| 実施例 4 | 0.05 | 4.4 | 0.05 | 1.9 | 75 | 1.20 | 11.0 |
| 比較例 1 | 0.60 | 4.3 | 0.05 | 1.8 | 20 | 1.41 | 137 |
| 比較例 2 | 0.05 | 4.4 | 0.62 | 2.2 | 20 | 1.39 | 122 |
| 比較例 3 | 0.05 | 4.4 | 0.62 | 2.0 | 20 | 6.60 | 256 |
| 比較例 4 | 0.05 | 4.5 | 0.62 | 2.0 | 95 | 1.77 | 308 |
| 実施例 5 | 0.05 | 4.5 | 0.05 | 45.8 | 20 | 1.23 | 11.8 |
| 実施例 6 | 0.05 | 48.2 | 0.05 | 2.1 | 20 | 1.22 | 12.5 |
| 実施例 7 | 0.05 | 48.2 | 0.05 | 47.7 | 20 | 1.28 | 15.1 |
| 実施例 8 | 0.05 | 59.7 | 0.05 | 2.3 | 20 | 1.52 | 28.8 |
| 実施例 9 | 0.05 | 4.5 | 0.05 | 52.1 | 20 | 1.43 | 32.4 |

[0116] 表 1 より、実施例 1～9 に示されるように、本発明の積層体の製造方法に係る成膜装置は、 $1\ \mu\text{m}$ を超える膜厚と、低い半値幅（高い結晶配向性）を両立した高品質な結晶層（半導体膜）を作製することのできる優れたものであることが分かる。一方、ステージ載置面か基体裏面のいずれかの表面粗さ Ra が $0.5\ \mu\text{m}$ を超えたものを用いた比較例 1～4 では半値幅が増大し、さらに成長速度が増大（結晶配向性が低下）する傾向が見られた。膜表面での温度低下により、異常な膜成長が生じた結果と考えられる。

[0117] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造方法であって、
- 基体をステージに載置するステップと、
- 前記基体を加熱するステップと、
- 成膜用原料溶液を霧化するステップと、
- 前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を形成するステップと、
- 前記混合気を前記基体に供給して成膜を行うステップと
- を含み、
- 前記ステージにおける前記基体との接触面及び、前記基体における前記ステージとの接触面の表面粗さ R_a を $0.5 \mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記ステージにおける前記基体との接触面及び、前記基体における前記ステージとの接触面のうねり W_a を $50 \mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記基体を加熱するステップにおいて、前記ステージを加熱することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記基体として厚さが $50 \mu\text{m}$ 以上 $5000 \mu\text{m}$ 以下のものを用いることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記基体として単結晶のものを用いることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記基体をステージに載置するステップが、前記基体を前記ステージの真空固定するステップをさらに含み、前記真空の真空度が 80kPa 以下であることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項7] コランダム型結晶構造を有する半導体膜を備える積層体の製造装置

であって、

基体を載置するステージと、

前記基体を加熱する加熱手段と、

成膜用原料溶液を霧化する霧化手段と、

前記霧化された成膜用原料溶液とキャリアガスを混合させて混合気を前記基体に供給する混合気供給手段を含み、

前記ステージにおける前記基体との接触面の表面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする積層体の製造装置。

[請求項8] 前記ステージにおける前記基体との接触面のうねり W_a が $50 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項7に記載の積層体の製造装置。

[請求項9] 積層体であって、

基体と、前記基体の第1主表面上に直接又は別の層を介してコランダム型結晶構造を有する半導体膜とを備え、前記基体の第1主表面の反対面となる第2主表面の表面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下のものであることを特徴とする積層体。

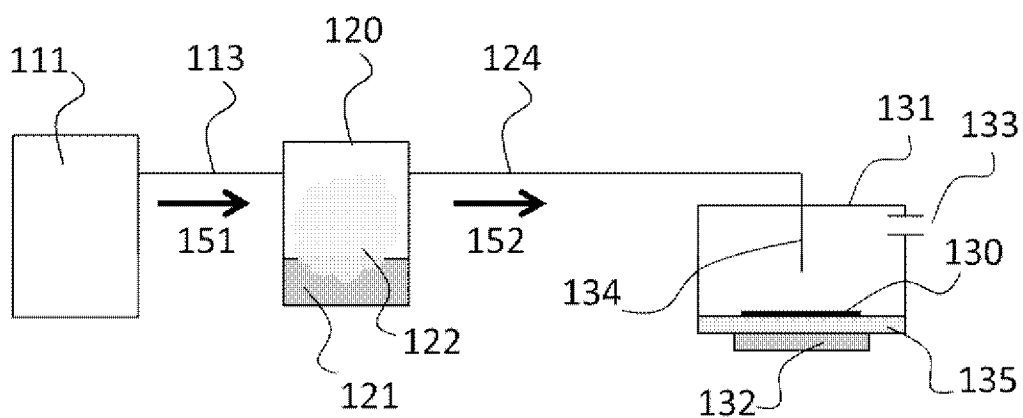
[請求項10] 前記基体の厚さが $50 \mu\text{m}$ 以上 $5000 \mu\text{m}$ 以下のものであることを特徴とする請求項9に記載の積層体。

[請求項11] 前記基体が、単結晶のものであることを特徴とする請求項9または請求項10に記載の積層体。

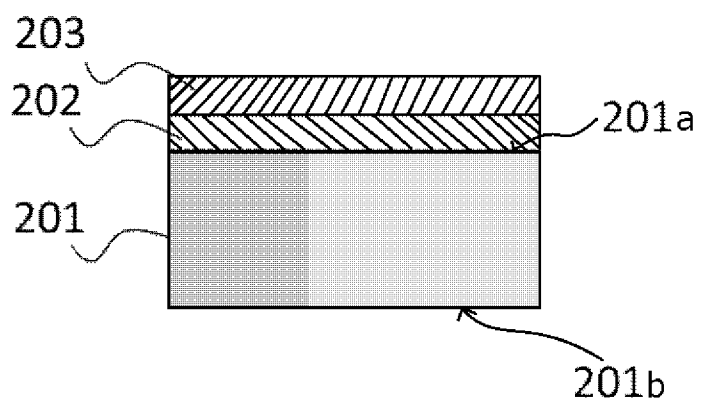
[請求項12] 前記半導体膜は、膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以上のものであることを特徴とする請求項9から請求項11のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項13] 半導体装置であって、半導体層と電極とを少なくとも含み、前記半導体層として、請求項9から請求項12のいずれか1項に記載の積層体の少なくとも一部を含むことを特徴とする半導体装置。

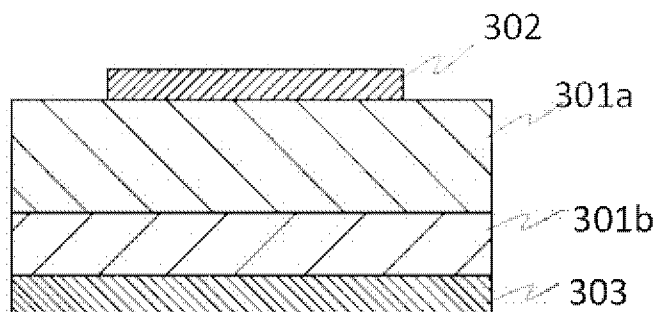
[図1]

100

[図2]

200

[図3]

300

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015913

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <i>C30B 25/02</i> (2006.01)i; <i>C23C 16/448</i> (2006.01)i; <i>C30B 29/16</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/365</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/368</i> (2006.01)i FI: C30B25/02 Z; C23C16/448; C30B29/16; H01L21/365; H01L21/368 Z | | |
| 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) C30B25/02; C23C16/448; C30B29/16; H01L21/365; H01L21/368 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y A | JP 2020-174153 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 22 October 2020 (2020-10-22) paragraphs [0026]-[0070], fig. 1 | 7-13 1-6 |
| Y A | JP 2012-036013 A (TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE & TECHNOLOGY) 23 February 2012 (2012-02-23) paragraph [0016] | 7-8 1-6, 9-13 |
| Y A | JP 2014-103364 A (TOYODA GOSEI CO., LTD.) 05 June 2014 (2014-06-05) paragraphs [0006]-[0008] | 7-8 1-6, 9-13 |
| Y A | JP 2006-290676 A (HITACHI CABLE LTD.) 26 October 2006 (2006-10-26) paragraphs [0035]-[0039] | 9-13 1-8 |
| A | WO 2020/217564 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 29 October 2020 (2020-10-29) entire text, all drawings | 1-13 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 26 May 2022 | | Date of mailing of the international search report 07 June 2022 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015913

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 2015-39033 A (SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.) 26 February 2015 (2015-02-26) entire text, all drawings | 1-13 |
| A | WO 2014/091968 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 19 June 2014 (2014-06-19) entire text, all drawings | 1-13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/015913

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|----------------------------------------|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| JP | 2020-174153 | A | 22 October 2020 | (Family: none) | |
| JP | 2012-036013 | A | 23 February 2012 | (Family: none) | |
| JP | 2014-103364 | A | 05 June 2014 | US 2014/0137800 A1 paragraphs [0008]-[0010] CN 103839863 A | |
| JP | 2006-290676 | A | 26 October 2006 | US 2006/0226414 A1 paragraphs [0060]-[0064] US 2010/0200955 A1 | |
| WO | 2020/217564 | A1 | 29 October 2020 | JP 2021-42120 A | |
| JP | 2015-39033 | A | 26 February 2015 | JP 2012-178617 A US 2008/0166951 A1 entire text, all drawings JP 2010-514580 A US 2012/0289126 A1 US 2014/0234568 A1 US 2014/0335308 A1 WO 2008/083071 A1 EP 2121242 A1 KR 10-2009-0085692 A CA 2673523 A CN 101600539 A RU 2009128754 A TW 200848205 A AT 545481 T KR 10-1291112 B1 PL 2121242 T KR 10-2013-0055680 A KR 10-2013-0100205 A CN 103382575 A UA 97126 C KR 10-2014-0131598 A KR 10-2015-0075119 A KR 10-2016-0137681 A IN 1903MUN2014 A | |
| WO | 2014/091968 | A1 | 19 June 2014 | JP 2015-25191 A | |

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C30B 25/02(2006.01)i; C23C 16/448(2006.01)i; C30B 29/16(2006.01)i; H01L 21/365(2006.01)i; H01L 21/368(2006.01)i FI: C30B25/02 Z; C23C16/448; C30B29/16; H01L21/365; H01L21/368 Z | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C30B25/02; C23C16/448; C30B29/16; H01L21/365; H01L21/368 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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） | | |
| 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 |
| Y A | JP 2020-174153 A（信越化学工業株式会社）22.10.2020（2020 - 10 - 22） 段落0026-0070, 図1 | 7-13 1-6 |
| Y A | JP 2012-036013 A（国立大学法人東京農工大学）23.02.2012（2012 - 02 - 23） 段落0016 | 7-8 1-6, 9-13 |
| Y A | JP 2014-103364 A（豊田合成株式会社）05.06.2014（2014 - 06 - 05） 段落0006-0008 | 7-8 1-6, 9-13 |
| Y A | JP 2006-290676 A（日立電線株式会社）26.10.2006（2006 - 10 - 26） 段落0035-0039 | 9-13 1-8 |
| A | WO 2020/217564 A1（日本碍子株式会社）29.10.2020（2020 - 10 - 29） 全文全文 | 1-13 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 26.05.2022 | 国際調査報告の発送日 07.06.2022 | |
| 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） 篠原 法子 4G 4797 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | |

| 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 2015-39033 A (サン-ゴパン セラミックス アンド プラスティクス, インコーポ レイティド) 26.02.2015 (2015 - 02 - 26) 全文全図 | 1-13 |
| A | WO 2014/091968 A1 (日本碍子株式会社) 19.06.2014 (2014 - 06 - 19) 全文全図 | 1-13 |

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/JP2022/015913

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|-------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| JP 2020-174153 A | 22.10.2020 | (ファミリーなし) | |
| JP 2012-036013 A | 23.02.2012 | (ファミリーなし) | |
| JP 2014-103364 A | 05.06.2014 | US 2014/0137800 A1 段落0008-0010 CN 103839863 A | |
| JP 2006-290676 A | 26.10.2006 | US 2006/0226414 A1 段落0060-0064 US 2010/0200955 A1 | |
| WO 2020/217564 A1 | 29.10.2020 | JP 2021-42120 A | |
| JP 2015-39033 A | 26.02.2015 | JP 2012-178617 A US 2008/0166951 A1 全文全図 JP 2010-514580 A US 2012/0289126 A1 US 2014/0234568 A1 US 2014/0335308 A1 WO 2008/083071 A1 EP 2121242 A1 KR 10-2009-0085692 A CA 2673523 A CN 101600539 A RU 2009128754 A TW 200848205 A AT 545481 T KR 10-1291112 B1 PL 2121242 T KR 10-2013-0055680 A KR 10-2013-0100205 A CN 103382575 A UA 97126 C KR 10-2014-0131598 A KR 10-2015-0075119 A KR 10-2016-0137681 A IN 1903MUN2014 A | |
| WO 2014/091968 A1 | 19.06.2014 | JP 2015-25191 A | |