



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202328516 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：111141303

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 31 日

(51) Int. Cl. : C30B19/00 (2006.01)

C30B19/12 (2006.01)

C30B29/16 (2006.01)

H01L21/205 (2006.01)

(30) 優先權：2021/11/01 日本

2021-178650

(71) 申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：關和秀幸 SEKIWA, HIDEYUKI (JP)；田所弘晃 TADOKORO, HIROAKI (JP)

(74) 代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 24 頁

(54) 名稱

 β -Ga₂O₃/β-Ga₂O₃ 疊層體之製造方法

(57) 摘要

根據本發明，能夠提供一種 β-Ga₂O₃/β-Ga₂O₃ 疊層體之製造方法，係將作為溶質之 Ga₂O₃ 與作為溶劑之 PbO 及 Bi₂O₃ 予以混合且使其熔融後，使所得到之熔液與 β-Ga₂O₃ 基板直接接觸，並利用液相磊晶成長法使 β-Ga₂O₃ 單晶在前述 β-Ga₂O₃ 基板上成長，藉此得到 β-Ga₂O₃/β-Ga₂O₃ 疊層體。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體之製造方法

【中文】

根據本發明，能夠提供一種 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體之製造方法，係將作為溶質之Ga₂O₃與作為溶劑之PbO及Bi₂O₃予以混合且使其熔融後，使所得到之熔液與 β -Ga₂O₃基板直接接觸，並利用液相磊晶成長法使 β -Ga₂O₃單晶在前述 β -Ga₂O₃基板上成長，藉此得到 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 β -Ga₂O₃/β-Ga₂O₃疊層體之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係有關於 β -Ga₂O₃/β-Ga₂O₃疊層體之製造方法及利用該製造方法而得到之疊層體。

【先前技術】

【0002】

功率器件係用以實現低碳社會之改善電力利用效率之關鍵器件之一，且主要被利用作為用以構成進行直流-交流之電力轉換、交流之電壓·頻率調整之逆變器之元件。在上述轉換中，無法避免元件中電流通時之起因於電阻之能量損失、及施加於元件之電壓切換的瞬間發生之伴隨元件內的電荷分佈的回復過程之無用的電流之產生。此等損失比例係取決於電力、頻率而不同，但大概會達到數%~十幾%。有人進行了以往的使用了Si之功率半導體的元件結構之設計，但就Si而言已接近其物性極限，且為難以進一步效率化的狀況。因此，就代替Si之功率器件材料而言，有人正進行SiC、GaN之開發。SiC之能隙為3.3eV，GaN之能隙為3.4eV，係比Si之1.1eV寬能隙之材料。能隙越寬的材料，則表示防止電荷在半導體中湧現之極限(崩瀉；avalanche breakdown)的電場之絕緣破壞電壓會變得越大，能夠獲得承受更大的電壓之器件結構。

【0003】

β -Ga₂O₃係氧化物半導體的一種，並已達成對於GaN系LED用之透明導電性基板、太陽盲區紫外線檢測元件等之應用，而近年亦作為功率器件材料受到注

目，並可期待實現超越SiC、GaN之高耐壓・高效率功率半導體。此係起因於 β -Ga₂O₃之能隙被預測為4.5~4.9eV且比SiC、GaN寬能隙。又，就 β -Ga₂O₃之與SiC、GaN相比之優點而言，有可從熔液進行結晶成長此點。SiC、GaN難以從熔液進行結晶成長，並有基板價格高之課題。另一方面， β -Ga₂O₃係在常壓下具有熔點，可進行塊晶成長(bulk crystal growth)，且正在進行利用EFG(Edge-Defined Film-fed Growth，限邊薄片續填成長)法、垂直布里奇曼法(vertical Bridgman method)之研究開發。就前者成長法而言，正於市面售有2~4英吋的基板，就後者成長法而言，正在進行4英吋基板之開發。

【0004】

為了將 β -Ga₂O₃應用於功率器件中，需要殘留電子濃度不同之2層由 β -Ga₂O₃構成之 β -Ga₂O₃(磊晶層)/ β -Ga₂O₃(基板)疊層體。就磊晶層之厚度而言，需要數 μm ~20 μm 左右之厚度，以往使用了有機金屬氣相沉積法(MOCVD)、分子束磊晶法(MBE)、霧化CVD法及鹵素氣相沉積法(HVPE)等氣相沉積法。然而，氣相沉積法係非熱力學成長法，並有結晶品質低且成長速度慢的缺點。

【0005】

例如，非專利文獻1中，揭示了在藍寶石基板上以HVPE法使 β -Ga₂O₃磊晶成長之方法。根據該方法，藍寶石基板與 β -Ga₂O₃之結晶結構不同，故存在多個旋轉域，磊晶層不成為單一域。該層嚴格而言不是單晶，無法應用於功率器件。又，利用該方法得到之磊晶層之X射線搖擺曲線半高寬係寬達0.5deg(1800arcsec)，結晶性低。又，專利文獻1中，揭示了在 β -Ga₂O₃基板上以HVPE法進行 β -Ga₂O₃之磊晶成長，得到 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體(以下，有時簡記為「 β -Ga₂O₃疊層體」)之方法。根據該方法，雖能得到 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體，但磊晶層之成長速度為2.7~6.0 $\mu\text{m/hr}$ 之低。

【0006】

另一方面，液相成長法因原理上以熱平衡進行結晶育成，故具有比氣相沉積法容易製造高品質結晶的優點。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 其熔點為 1970°C 左右之高溫，且於熔點附近難以使熔液表面保持穩定，而難以利用矽單晶等所採用之柴可斯基法(Czochralski method)進行成長。因此，實施了利用如上述之EFG法、垂直布里奇曼法之單晶育成。然而，利用EFG法、垂直布里奇曼法無法得到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體。就將目標物質溶解於適當溶劑中，並將此混合溶液予以降溫，使其成為過飽和狀態，來使目標物質從熔液中成長之方法而言，有靜置緩冷卻法、助熔劑法、浮動帶域法(floating zone method)、TSSG法(Top Seeded Solution Growth)、溶液提拉法及液相磊晶成長法(LPE；Liquid Phase Epitaxy)。

【0007】

專利文獻2中，揭示了利用LPE法得到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 磊晶層之方法。根據該方法，在藍寶石基板上使用LPE法而將 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶層予以疊層，但因基板為藍寶石，故無法得到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體。又，藍寶石基板之結晶結構為剛玉結構，然而， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 為單斜晶結構，結晶結構係不同。又，因晶格常數不匹配，故有結晶品質低的問題。

【0008】

在利用LPE法等液相成長法來使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶層成長的情況下，需要能夠溶解 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之溶劑。專利文獻2中，例示了 PbO 或 PbF_2 作為溶劑，且使用了任一者。為了穩定且再現性良好地確立單晶育成法，一般會將熔液保持於比熔點高 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 左右的溫度，以使溶劑與溶質均勻混合。專利文獻2中係將熔液保持於 1100°C 。 PbO 之熔點係約 886°C ， PbF_2 之熔點係約 824°C 。一般而言，若含有 PbO 或 PbF_2 中之任一者之熔液溫度超過 1000°C ，則會變成 PbO 或 PbF_2 的一部分揮發且熔液組成變化，對穩定且再現性良好地育成 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶而言係不理想。又，蒸

發後之PbO或PbF₂會與構成育成爐之爐材反應，爐材之使用次數會減少且有害的Pb會揮發，故成為需要使育成爐為密閉結構等提高成本之主要原因。

【0009】

如上述，就得到作為功率器件係有用之 β -Ga₂O₃疊層體之方法而言，在 β -Ga₂O₃基板上使 β -Ga₂O₃進行氣相沉積之方法，具有結晶品質低且成長速度慢的缺點。另一方面，使用原理上接近熱平衡成長且能期待高結晶性和成長速度之液相成長法時，以往的方法具有無法得到 β -Ga₂O₃疊層體的問題。又，以往的液相成長法，係將PbO或PbF₂中之任一者作為溶劑，並具有蒸氣壓高、難以穩定且低成本地育成 β -Ga₂O₃單晶的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻1]日本專利第6744523號

[專利文獻2]日本專利第5794955號

【0011】

[非專利文獻1]日本結晶成長學會誌Vol.42, No.2, (2015) P.141~147

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0012】

本發明之課題在於解決上述以往之問題中之至少一個。此外，本發明之課題在於提供：在 β -Ga₂O₃基板上使具有高結晶性且成長速度快之 β -Ga₂O₃單晶利用液相磊晶成長法進行疊層，來製造 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體之方法。

再者，本說明書中， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體意指在含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之基板上將含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之磊晶層予以疊層者。

[解決課題之手段]

【0013】

本發明人等為了解決上述課題而認真進行了研究，結果發現能夠藉由以下本發明來解決上述課題。亦即，本發明係如下。

<1>一種 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之製造方法，其特徵在於：將作為溶質之 Ga_2O_3 與作為溶劑之 PbO 及 Bi_2O_3 予以混合且使其熔融後，使所得到之熔液與 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板直接接觸，並利用液相磊晶成長法使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶在前述 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上成長，藉此得到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體。

<2>如上述<1>之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之製造方法，其中，前述作為溶質之 Ga_2O_3 與前述作為溶劑之 PbO 及 Bi_2O_3 之混合比係溶質：溶劑 = 5~30mol%：95~70mol%，前述作為溶劑之 PbO 與 Bi_2O_3 之混合比係 $\text{PbO}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.1\sim 95\text{mol}\% : 99.9\sim 5\text{mol}\%$ 。

<3>一種 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之製造方法，其特徵在於：將作為溶質之 Ga_2O_3 與作為溶劑之 PbO 及 PbF_2 予以混合且使其熔融後，使所得到之熔液與 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板直接接觸，並利用液相磊晶成長法使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶在前述 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上成長，藉此得到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體。

<4>如上述<3>之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之製造方法，其中，前述作為溶質之 Ga_2O_3 與前述作為溶劑之 PbO 及 PbF_2 之混合比係溶質：溶劑 = 2~20mol%：98~80mol%，前述作為溶劑之 PbO 與 PbF_2 之混合比係 $\text{PbO}:\text{PbF}_2 = 2\sim 80\text{mol}\% : 98\sim 20\text{mol}\%$ 。

<5>如上述<1>至<4>中任一項之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之製造方法，其中，利用液相磊晶成長法而形成之含有前述 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶之層包含0.01mol%以上且20mol%以下之異種元素。

<6>如上述<5>之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之製造方法，其中，前述異種元素係選自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、In、Si、Ge、Sn及Pb構成之群組中之1種以上。

<7>一種 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體，係在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上具有含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶之層，前述含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶之層之搖擺曲線半高寬係5~100arcsec。

[發明之效果]

【0014】

根據本發明之理想實施型態，因可抑制溶劑之蒸發，組成變動少並可進行穩定的結晶育成，而且能夠抑制爐材消耗，育成爐變得可不是密閉系統，故能以低成本進行製造。又，結晶成長法為液相成長法，故能夠使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶層以高結晶性和高成長速度成長。此實施型態中製成之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體，能夠利用於可預期今後發展之使用了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之功率器件。

【圖式簡單說明】

【0015】

[圖1]圖1係 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ 之相圖。

[圖2]圖2係 PbO-PbF_2 之相圖。

[圖3]圖3係表示一般的LPE成長爐之一例之概略圖。

[圖4]圖4係表示實施例1中得到之疊層體之磊晶層的(002)面之X射線搖擺曲線之圖。

【實施方式】

【0016】

本發明之第一實施型態係一種 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 疊層體之製造方法，其特徵在於：將作為溶質之 Ga_2O_3 與作為溶劑之 PbO 及 Bi_2O_3 予以混合且使其熔融後，使所得到之熔液與 β - Ga_2O_3 基板直接接觸，並利用液相磊晶成長法使 β - Ga_2O_3 單晶在前述 β - Ga_2O_3 基板上成長，藉此得到 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 疊層體。

以下，針對本發明之第一實施型態的原理進行說明。

圖1係 PbO - Bi_2O_3 之相圖(參考文獻：Temperature/composition phase diagram of the system Bi_2O_3 - PbO J. Am. Chem. Soc. , 64 [3] 182-184 1981)。 PbO 和 Bi_2O_3 形成共晶系，藉由將兩者予以混合能夠降低熔點。藉由混合 PbO 與 Bi_2O_3 且 PbO 濃度落在0.1~95mol%的範圍內，能夠使 $\text{PbO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ 混合體之熔點為 PbO 單獨或者 Bi_2O_3 單獨之熔點以下。此即顯示：與 PbO 或者 Bi_2O_3 單獨相比，能夠抑制前述 PbO 濃度範圍中之 PbO 或 Bi_2O_3 之蒸發量。

【0017】

就溶劑組成而言， $\text{PbO} : \text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.1\sim 95\text{mol}\% : 99.9\sim 5\text{mol}\%$ 較理想。更佳為 $\text{PbO} : \text{Bi}_2\text{O}_3 = 20\sim 90\text{mol}\% : 80\sim 10\text{mol}\%$ ，特佳為 $\text{PbO} : \text{Bi}_2\text{O}_3 = 50\sim 80\text{mol}\% : 50\sim 20\text{mol}\%$ 。 PbO 或者 Bi_2O_3 單獨之溶劑因LPE成長溫度(磊晶成長時之溫度)會變高，故如上述之混合溶劑較適宜。

作為溶質之 Ga_2O_3 與作為溶劑之 PbO 及 Bi_2O_3 之混合比，係溶質：溶劑 = $5\sim 30\text{mol}\% : 95\sim 70\text{mol}\%$ 較理想。更佳係溶質濃度為14mol%以上且27mol%以下。溶質濃度為未達5mol%時，結晶成長速度慢，若超過30mol%，則會有LPE成長溫度變高，溶劑揮發增加的情形。又，會有結晶成長速度變快，結晶品質下降的情形。

本發明之第一實施型態中，利用液相磊晶成長法而形成之含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶之層(磊晶層)之成長速度，為 $10\sim 50\mu\text{m/hr}$ 較佳，為 $20\sim 30\mu\text{m/hr}$ 更佳。若低於 $10\mu\text{m/hr}$ ，則會有成長速度慢並變得成本增加的情形。又，若超過 $50\mu\text{m/hr}$ ，則會有結晶品質下降的情形。此處，就成長速度之求算方法而言，能夠由LPE成長前後之膜厚差和成長時間來求得。

【0018】

接著，本發明之第二實施型態係一種 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之製造方法，其特徵在於：將作為溶質之 Ga_2O_3 與作為溶劑之 PbO 及 PbF_2 予以混合且使其熔融後，使所得到之熔液與 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板直接接觸，並利用液相磊晶成長法使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶在前述 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上成長，藉此得到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體。

針對本發明之第二實施型態的原理進行說明。

圖2係 PbO-PbF_2 之相圖(參考文獻：C. Sandonnini Atti, Accad. Naz. Licei, C1. Sci. Fis. Mat. Nat.,23[Ser.5, Pt.1] 962-964 (1914))。 PbO 和 PbF_2 形成共晶系，藉由將兩者予以混合能夠降低熔點。藉由混合 PbF_2 與 PbO 且 PbF_2 濃度落在約 $0.01\sim$ 約 $86\text{mol}\%$ 的範圍內，能夠使 $\text{PbO}+\text{PbF}_2$ 混合體之熔點為 PbO 單獨或者 PbF_2 單獨之熔點以下。此即顯示：與 PbO 或者 PbF_2 單獨相比，能夠抑制前述 $\text{PbO}+\text{PbF}_2$ 的濃度範圍中之 PbO 或 PbF_2 之蒸發量。

【0019】

就溶劑組成而言， $\text{PbO}:\text{PbF}_2=2\sim 80\text{mol}\%:98\sim 20\text{mol}\%$ 較理想。更佳為 $\text{PbO}:\text{PbF}_2=20\sim 80\text{mol}\%:80\sim 20\text{mol}\%$ ，特佳為 $\text{PbO}:\text{PbF}_2=40\sim 60\text{mol}\%:60\sim 40\text{mol}\%$ 。 PbO 或者 PbF_2 單獨之溶劑因LPE成長溫度會變高，故如上述之混合溶劑較適宜。

作為溶質之 Ga_2O_3 與作為溶劑之 PbO 及 PbF_2 之混合比，係溶質：溶劑= $2\sim 20\text{mol}\%:98\sim 80\text{mol}\%$ 較理想。更佳係溶質濃度為 $10\text{mol}\%$ 以上且 $20\text{mol}\%$ 以下。溶質濃度為未達 $2\text{mol}\%$ 時，會有成長速度變慢的情形，若超過 $20\text{mol}\%$ ，則會有

LPE成長溫度變高，溶劑揮發增加的情形。又，會有結晶成長速度變快，結晶品質變低的情形。

本發明之第二實施型態中，利用液相磊晶成長法而形成之含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶之層(磊晶層)之成長速度，為 $10\sim 50\mu\text{m/hr}$ 較佳，為 $20\sim 30\mu\text{m/hr}$ 更佳。若低於 $10\mu\text{m/hr}$ ，會有成長速度慢並變得成本增加的情形。又，若超過 $50\mu\text{m/hr}$ ，會有結晶品質下降的情形。此處，就成長速度之求算方法而言，能夠由LPE成長前後之膜厚差和成長時間來求得。

【0020】

本發明之第一及第二實施型態中，於 Ga_2O_3 之溶解度、 $\text{PbO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ 或者 $\text{PbO}+\text{PbF}_2$ 之蒸發量不大幅變化的範圍內，且為了控制LPE成長溫度、調整溶劑黏度及摻雜異種元素，能夠在溶劑中添加1種或2種以上之第三成分。例如，可列舉 B_2O_3 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 等。又，對於第二實施型態之溶劑，亦可添加 Bi_2O_3 作為第三成分。

就本發明之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之成長法而言，使用了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板之液相磊晶成長法最理想。

【0021】

就作為功率器件係有用之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體而言，需要控制磊晶層之殘留電子濃度。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的Ga係三價氧化物，一般而言會顯示n型導電性。本發明之第一及第二實施型態中，藉由對於 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 摻雜異種元素，能夠賦予殘留電子濃度、能隙及絕緣性等。例如，若對於 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 摻雜 MgO 、 ZnO 作為二價雜質的話，能夠降低殘留電子。又，若摻雜 SiO_2 、 SnO_2 作為四價雜質的話，能夠提高殘留電子濃度。又，若摻雜 Fe_2O_3 ，則能夠賦予絕緣性。另一方面，若摻雜比 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 寬能隙之 MgO 、 Al_2O_3 並進行混晶化的話，能夠提高能隙。又，若摻雜 ZnO 、 CdO 並進行混晶化的話，能夠降低能隙。

【0022】

利用液相磊晶成長法而形成之含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶之層，以0.01~20mol%的範圍包含作為異種元素之選自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、In、Si、Ge、Sn及Pb構成之群組中之1種以上較理想，以0.1~10mol%的範圍包含更理想。異種元素之摻雜量為未達0.01mol%時，會有特性展現不足的情形，若超過20mol%，則會有難以進行結晶成長的情形。

【0023】

圖3係表示一般的LPE成長爐之一例之概略圖。在LPE成長爐內，將原料予以熔融並作為熔液8收容之鉑坩堝7，係被載置於莫來石(氧化鋁與二氧化矽之化合物)製的坩堝台9之上。在鉑坩堝7的外側之側面，係設置有將鉑坩堝7內的原料予以加熱熔融之3段側部加熱器(上部加熱器1、中央部加熱器2、下部加熱器3)。就加熱器而言，它們的輸出受到獨立控制，並可獨立調整對於熔液8之加熱量。在加熱器與製造爐的內壁之間設置有莫來石製的爐心管11，在爐心管11上部設置有莫來石製的爐蓋12。在鉑坩堝7的上方設置有提拉機構。在提拉機構固定有氧化鋁製的提拉軸5，並在其前端設置有基板固持器6和以固持器固定之基板4。在提拉軸5的上部，設置有使軸旋轉之機構。另外，在坩堝底設置有熱電偶10。

【0024】

本發明之第三實施型態係一種 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體，係在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上具有含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶之層，前述含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶之層之搖擺曲線半高寬係5~100arcsec。

上述本發明之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體係能夠理想地利用上述之本發明之第一及第二實施型態來製造。

本發明中，含有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶之層之搖擺曲線半高寬為5~100arcsec，較佳為5~80arcsec，更佳為5~50arcsec。若超過100arcsec，則有時會結晶性低，功率器

件性能下降。本發明之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體具有結晶性高的特徵。本發明中，就搖擺曲線半高寬之測定方法而言，能夠採用後述之實施例中記載之方法。

[實施例]

【0025】

以下，針對作為本發明之一實施態樣之 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 疊層體之育成法之在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上將 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 磊晶層予以成膜之方法進行說明。本發明不受以下實施例任何限定。

【0026】

使用圖3並在以下說明本發明之製造方法之一例。

將原料予以熔融並作為熔液8收容之鉑坩堝7，係被載置於坩堝台9之上。在鉑坩堝7的外側之側面，係設置有將鉑坩堝7內的原料予以加熱熔融之3段側部加熱器(上部加熱器1、中央部加熱器2、下部加熱器3)。就加熱器而言，它們的輸出受到獨立控制，並可獨立調整對於熔液8之加熱量。在加熱器與製造爐的內壁之間設置有爐心管11，並在爐心管11上部設置有爐蓋12。在鉑坩堝7的上方設置有提拉機構。在提拉機構固定有氧化鋁製的提拉軸5，並在其前端設置有基板固持器6和以固持器固定之基板4($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板)。在提拉軸5的上部，設置有使軸旋轉之機構。另外，在坩堝底設置有熱電偶10。

【0027】

為了將鉑坩堝7內的原料予以熔融，將製造爐升溫直到原料熔融。較佳升溫至600~1000°C，更佳升溫至700~900°C，並靜置2~3小時使原料熔液均勻化。再者，代替靜置，亦可將鉑製的板固定於氧化鋁軸的前端，並將其浸入熔液內，以利用使軸旋轉進行之攪拌操作來達成熔液均勻化。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶層育成僅於基板正下方進行較理想。若在基板正下方以外的熔液內進行 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 單晶成長，則已長成之單晶因熔液內對流而附著於基板，會成為育成方位不同的異相，係不

理想。因此，對3段加熱器施加偏差來調節，以使坩堝底變成比溶液表面高數°C。溶液之溫度穩定後，使晶種基板與溶液表面接觸。使晶種基板與溶液混合後，溫度恆定或以0.025~5°C/hr開始降溫，在晶種基板表面使作為目標之 β -Ga₂O₃單晶層成長。成長時，晶種基板係由於育成軸之旋轉而以5~300rpm旋轉，並每隔固定時間間隔使其反向旋轉。使其進行結晶成長30分鐘~24小時左右後，藉由提拉育成軸而將育成結晶從溶液中分離，並藉由使育成軸以50~300rpm旋轉，使附著於育成結晶表面之溶液成分分離。之後，費時1~24小時冷卻至室溫，能夠得到目標之 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體。

【0028】

(實施例1)

在內徑120mm、高度150mm、厚度1mm的鉑坩堝7中，進料作為原料之PbO(純度99.999%)2661.2g、Bi₂O₃(純度99.999%)2777.7g及Ga₂O₃(純度99.999%)561.2g。此時的作為溶質之Ga₂O₃與作為溶劑之PbO及Bi₂O₃之混合比係溶質：溶劑=14.3mol%：85.7mol%，作為溶劑之PbO與Bi₂O₃之混合比係PbO：Bi₂O₃=67mol%：33mol%。將進料原料後之鉑坩堝7設置於圖3之LPE爐中，並將坩堝底溫度設為約850°C來使原料溶解。使用鉑製板來攪拌溶液6小時後，進行降溫直到坩堝底溫度成為750°C，並將利用EFG法育成而得之C面方位且11mm×11mm×厚度650 μ m的 β -Ga₂O₃基板接觸溶液。以60rpm旋轉氧化鋁製的提拉軸5，且同時使其於該溫度下成長3小時。此時，軸旋轉係每隔5分鐘反轉。之後，藉由提拉提拉軸5而予以從溶液中分離，並藉由使提拉軸5以200rpm旋轉來分離溶液成分。之後，藉由冷卻至室溫，而得到 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體。未完全去除之溶液成分係使用鹽酸來去除。磊晶層之平均厚度係約90 μ m。平均之成長速度係約30 μ m/hr。

【0029】

(比較例1~2)

以成為下列表1之組成的方式改變進料組成，並如表1中記載地變更原料溶解溫度及成長溫度，除此以外，利用與實施例1同樣的方法來嘗試 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體之製作。

此處，對於實施例1中得到之 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體之磊晶層之結晶性，以(002)面之搖擺曲線半高寬進行評價。將其結果示於圖4。(002)面之搖擺曲線半高寬為0.0042deg(=15arcsec)。再者，搖擺曲線半高寬係使用X射線繞射裝置(Spectris公司製 X'pertMRD)來測定。使用該裝置，調整 2θ 、 ω 、 χ 及 ϕ 並以能夠檢測出 β -Ga₂O₃的(002)面之峰部的方式進行軸設定後，以管電壓45KV、管電流40mA進行測定。再者，入射光係使用Ge(220)面之4個結晶來進行單色化。其他測定條件係設定如下。

光源：Cu-K α

波長：0.15418nm

測定模式： ω 掃描(入射角掃描)

ω 範圍：對每個樣品設定 β -Ga₂O₃(002)面會出現之角度

ω 範圍：0.1deg

ω 步距：0.0005deg

2θ 位置：對每個樣品設定 β -Ga₂O₃(002)面會出現之角度

準直器直徑：0.5mm

防散射狹縫：1.5mm

【0030】

(實施例2~8)

以成為下列表1之組成的方式改變進料組成，並如表1中記載地變更原料溶解溫度及成長溫度，除此以外，利用與實施例1同樣的方法來得到

β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體。再者，實施例2中得到之磊晶層係 β -Ga₂O₃與MgO之混晶層，實施例5中得到之磊晶層係 β -Ga₂O₃與Al₂O₃之混晶層。

【0031】

[表1]

	溶劑中之各成分		溶質量 Ga ₂ O ₃ mol%	異種 元素量 MgO mol%	異種 元素量 Al ₂ O ₃ mol%	溶劑量 mol%	原料 溶解 溫度 °C	LPE 成長 溫度 °C	成長 速度 μm/hr	搖擺曲線 半高寬 arcsec
	PbO mol%	Bi ₂ O ₃ mol%								
實施例1	67	33	14.3	0	0	85.7	850	750	30	15
實施例2	67	33	11.4	2.9	0	85.7	840	740	25	23
實施例3	67	33	19.8	0	0	80.2	980	818	13	15
實施例4	67	33	21	0	0	79	980	850	13	16
實施例5	67	33	14.3	0	2.9	82.8	980	760	25	28
實施例6	80	20	19.8	0	0	80.2	980	780	15	-
實施例7	80	20	25	0	0	75	980	910	15	25
實施例8	33	67	19.8	0	0	80.2	980	850	15	-
比較例1	100	0	14.3	0	0	85.7	1,090	990	-	-
比較例2	0	100	14.3	0	0	85.7	1,030	930	-	-

【0032】

如上，將作為溶質之Ga₂O₃與作為溶劑之PbO及Bi₂O₃予以混合且使其溶解後，使所得到之熔液與 β -Ga₂O₃基板直接接觸，藉此能夠製造 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體。如將實施例1~8與比較例1~2進行比較時可知，藉由混合PbO與Bi₂O₃，能夠使溶劑熔點比起PbO或者Bi₂O₃單獨時降低。因此，原料溶解溫度及 β -Ga₂O₃育成溫度皆變得比使用了單獨之溶劑的情況低溫。此即能夠降低溶劑成分之蒸發量。根據該方法，因可抑制溶劑之蒸發量，而組成變動少並可進行穩定的結晶育成，且能夠抑制爐材消耗，育成爐變得可不是密閉系統，故能以低成本進行製造。又，本發明係如前述為接近熱平衡成長之液相成長法。因此，如上述表1中記載，成長速度為13~30μm/hr之快，搖擺曲線半高寬為15~28arcsec之窄，並具有高結晶性。另一方面，比較例1~2因若不施加超過1000°C之熱則不溶解，若設為超過1000°C之溫度則溶劑揮發，故無法製造疊層體。

【0033】

(實施例9)

在內徑120mm、高度150mm、厚度1mm的鉑坩堝7中，進料作為原料之1022.3g的PbO(99.999%)、4503.7g的PbF₂(99%)及476.2g的β-Ga₂O₃。此時的作為溶質之Ga₂O₃與作為溶劑之PbO及PbF₂之混合比係溶質：溶劑=10.0mol%：90mol%，作為溶劑之PbO與PbF₂之混合比係PbO：PbF₂=20mol%：80mol%。將進料原料後之鉑坩堝7設置於圖3之LPE爐中，並將坩堝底溫度設為約940°C來使原料溶解。使用鉑製板來攪拌熔液6小時後，進行降溫直到坩堝底溫度成為840°C，並將利用EFG法育成而得之C面方位且11mm×11mm×厚度650μm的β-Ga₂O₃基板接觸熔液。以60rpm旋轉氧化鋁製的提拉軸5，且同時使其於該溫度下成長3小時。此時，軸旋轉係每隔5分鐘反轉。之後，藉由提拉提拉軸5而予以從熔液中分離，並藉由使提拉軸5以200rpm旋轉來分離熔液成分。之後，藉由冷卻至室溫，而得到β-Ga₂O₃/β-Ga₂O₃疊層體。未完全去除之熔液成分係使用硝酸來去除。磊晶層之平均厚度係約69μm。平均之成長速度係約23μm/hr。

【0034】

(實施例10~11、比較例3)

以成為下列表2之組成的方式改變進料組成，並如表2中記載地變更原料溶解溫度及成長溫度，除此以外，利用與實施例9同樣的方法來得到β-Ga₂O₃/β-Ga₂O₃疊層體。

【0035】

[表2]

	溶劑中之各成分		溶質量 Ga ₂ O ₃ mol%	溶劑量 mol%	原料 溶解 溫度 °C	LPE成 長溫 度 °C	成長速度 μm/hr	搖擺曲線半 高寬 arcsec
	PbO mol%	PbF ₂ mol%						
實施例9	20	80	10	90	940	840	23	39
實施例10	54	46	10	90	700	600	25	35
實施例11	80	20	10	90	950	850	18	43
比較例3	0	100	10	90	1,030	930	-	-

【0036】

(實施例12~13)

以成為下列表3之組成的方式改變進料組成，並如表3中記載地變更原料溶解溫度及成長溫度，除此以外，利用與實施例9同樣的方法來得到 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體。若作為溶質之Ga₂O₃之濃度低於2mol%，則變得接近溶劑之熔點，會有變得難以具有溶劑黏度且穩定的結晶成長的情形。又，若溶質之濃度超過20mol%，會有成長溫度變高的情形。因此，作為溶質之Ga₂O₃之濃度係2~20mol%較適宜。

【0037】

[表3]

	溶劑中之各成分		溶質量 Ga ₂ O ₃ mol%	溶劑量 mol%	原料 溶解 溫度 °C	LPE成 長溫度 °C	成長速度 μm/hr	搖擺曲線半 高寬 arcsec
	PbO mol%	PbF ₂ mol%						
實施例12	54	46	2	98	680	580	20	77
實施例13	54	46	20	80	930	830	29	76

【0038】

如上，將作為溶質之Ga₂O₃與作為溶劑之PbO及PbF₂予以混合且使其溶解後，使所得到之熔液與 β -Ga₂O₃基板直接接觸，藉此能夠製造 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體。如將實施例9~13與比較例1、3比較時可知，藉由混合PbO與PbF₂，能夠使溶劑熔點比起PbO或者PbF₂單獨時降低。因此，原料溶解溫度及 β -Ga₂O₃育成溫度皆變得比使用了單獨之溶劑的情況低溫。此即能夠降低溶劑成分之蒸發量。根據該方法，因可抑制溶劑之蒸發量，而組成變動少並可進行穩定的結晶育成，且能夠抑制爐材消耗，育成爐變得可不是密閉系統，故能以低成本進行製造。又，本發明係如前述為接近熱平衡成長之液相成長法。因此，如上述表2及表3中記載，成長速度為18~29μm/hr之快，搖擺曲線半高寬為35~77arcsec之窄，並

具有高結晶性。另一方面，比較例3因若不施加超過1000°C之熱則不溶解，若設為超過1000°C之溫度則溶劑揮發，故無法製造疊層體。

【0039】

如上，實施例1~13，其利用LPE法得到之 β -Ga₂O₃磊晶層的(002)面之搖擺曲線半高寬為15~77arcsec，結晶性極高。

【符號說明】

【0040】

- 1:上部加熱器
- 2:中央部加熱器
- 3:下部加熱器
- 4:基板
- 5:提拉軸(氧化鋁製)
- 6:基板固持器
- 7:鉑坩堝
- 8:坩堝內之熔液
- 9:坩堝台(莫來石製)
- 10:坩堝底之熱電偶
- 11:爐心管(莫來石製)
- 12:爐蓋(莫來石製)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 疊層體之製造方法，其特徵在於：將作為溶質之 Ga_2O_3 與作為溶劑之 PbO 及 Bi_2O_3 予以混合且使其熔融後，使所得之熔液與 β - Ga_2O_3 基板直接接觸，並利用液相磊晶成長法使 β - Ga_2O_3 單晶在該 β - Ga_2O_3 基板上成長，藉此得到 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 疊層體。

【請求項2】

如請求項1之 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 疊層體之製造方法，其中，該作為溶質之 Ga_2O_3 與該作為溶劑之 PbO 及 Bi_2O_3 之混合比係溶質：溶劑=5~30mol%：95~70mol%，該作為溶劑之 PbO 與 Bi_2O_3 之混合比係 $\text{PbO}:\text{Bi}_2\text{O}_3=0.1\sim 95\text{mol}\%:99.9\sim 5\text{mol}\%$ 。

【請求項3】

一種 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 疊層體之製造方法，其特徵在於：將作為溶質之 Ga_2O_3 與作為溶劑之 PbO 及 PbF_2 予以混合且使其熔融後，使所得之熔液與 β - Ga_2O_3 基板直接接觸，並利用液相磊晶成長法使 β - Ga_2O_3 單晶在該 β - Ga_2O_3 基板上成長，藉此得到 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 疊層體。

【請求項4】

如請求項3之 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 疊層體之製造方法，其中，該作為溶質之 Ga_2O_3 與該作為溶劑之 PbO 及 PbF_2 之混合比係溶質：溶劑=2~20mol%：98~80mol%，該作為溶劑之 PbO 與 PbF_2 之混合比係 $\text{PbO}:\text{PbF}_2=2\sim 80\text{mol}\%:98\sim 20\text{mol}\%$ 。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 疊層體之製造方法，其中，利用液相磊晶成長法而形成之含有該 β - Ga_2O_3 單晶之層包含0.01mol%以上且20mol%以下之異種元素。

【請求項6】

如請求項5之 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體之製造方法，其中，該異種元素係選自由Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、In、Si、Ge、Sn及Pb構成之群組中之1種以上。

【請求項7】

一種 β -Ga₂O₃/ β -Ga₂O₃疊層體，係在 β -Ga₂O₃基板上具有含有 β -Ga₂O₃單晶之層，該含有 β -Ga₂O₃單晶之層之搖擺曲線半高寬係5~100arcsec。

【發明圖式】

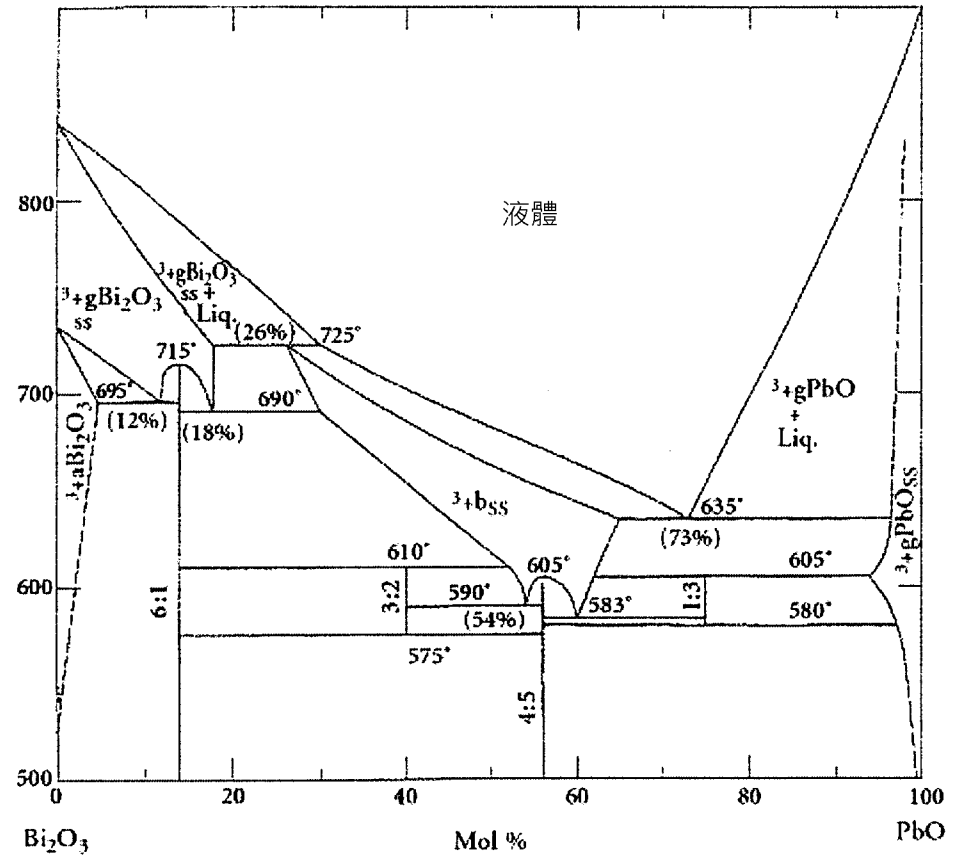


圖 1

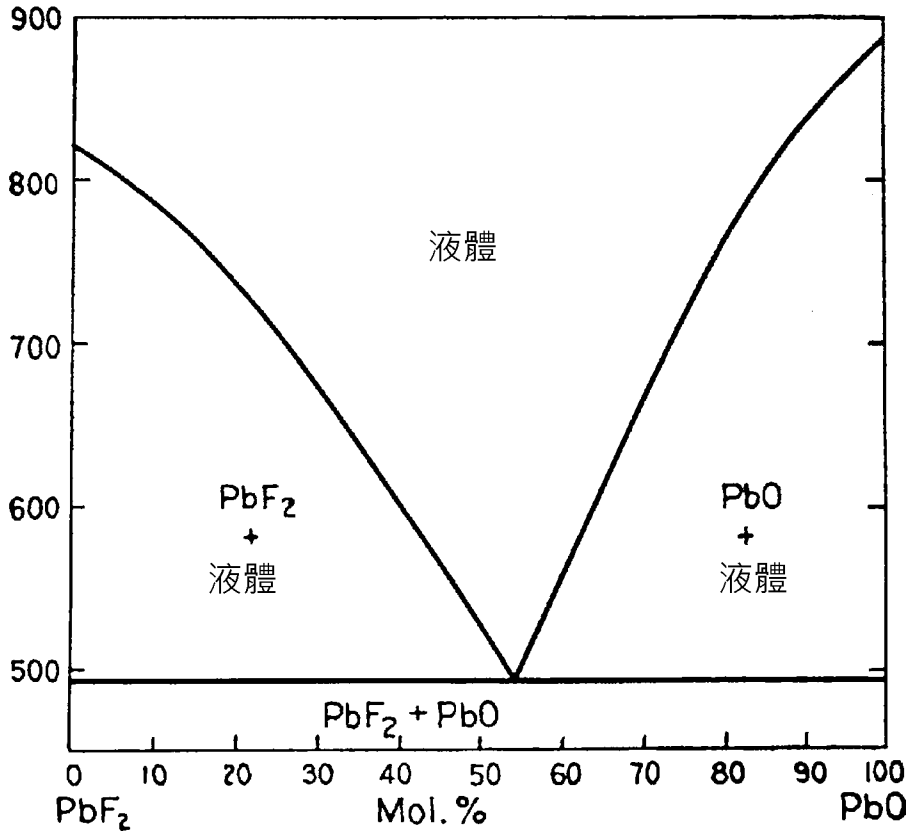


圖 2

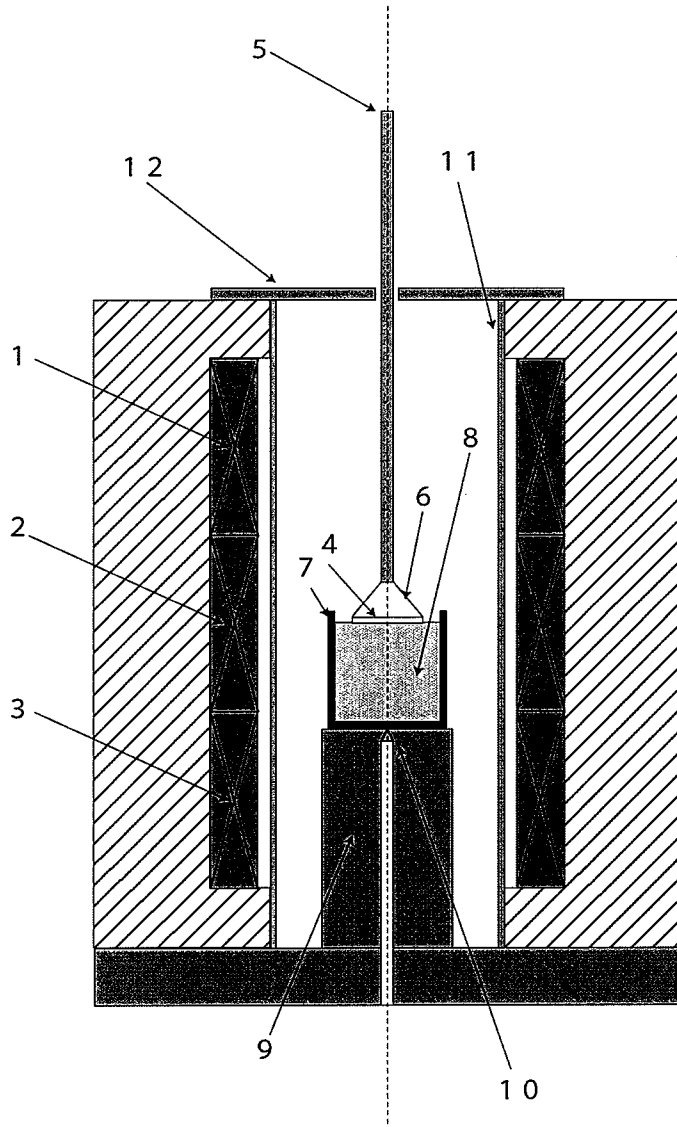


圖 3

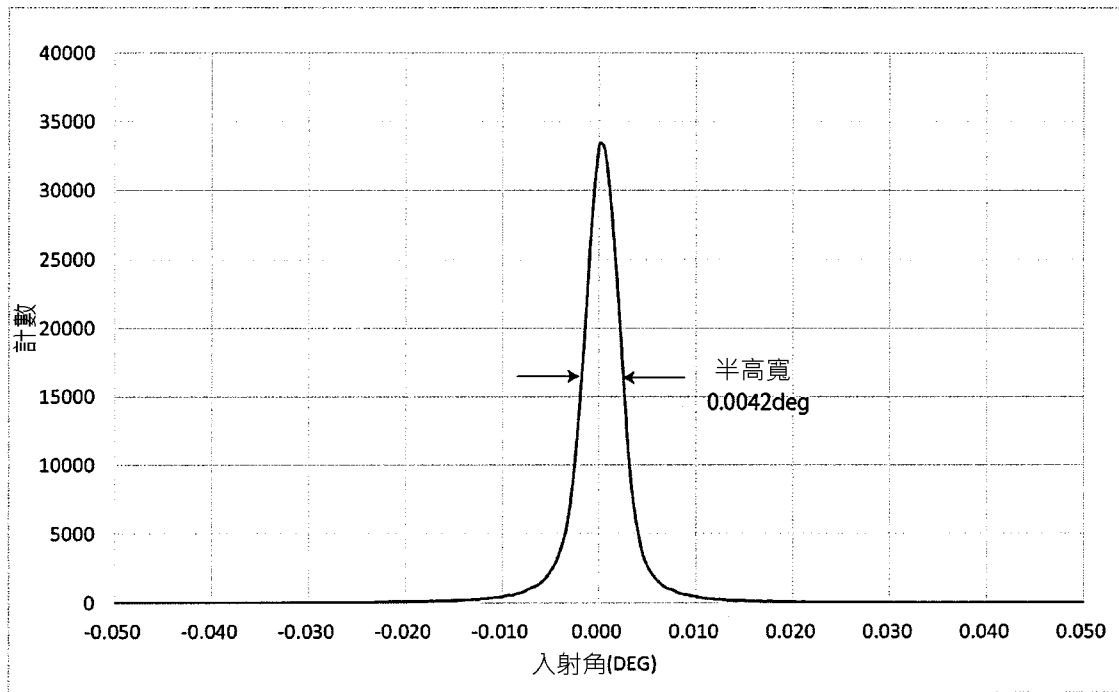


圖 4