

(21)申請案號：111107216

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl. :

C23C16/40 (2006.01)

C23C16/448 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/458 (2006.01)

C30B25/02 (2006.01)

C30B29/16 (2006.01)

H01L29/24 (2006.01)

(30)優先權：2021/03/12 日本

2021-039807

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：坂爪崇寬 SAKATSUME, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：16 共 49 頁

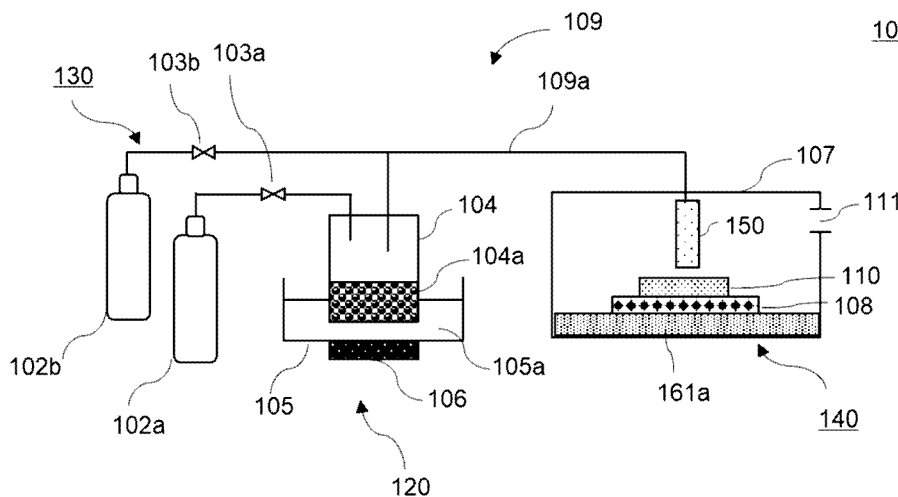
(54)名稱

氧化物半導體膜及其成膜方法、半導體裝置

(57)摘要

本發明為一種成膜方法，對經霧化的原料溶液進行熱處理而進行成膜，其特徵在於包含下述步驟：將所述原料溶液霧化或液滴化而生成霧；利用載氣將所述霧搬送至成膜部；以及在所述成膜部中從噴嘴向基板上供給所述霧，在所述基板上進行熱處理而進行成膜，且在將所述噴嘴的開口面的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將所述開口面內的點與所述基板的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ ，將從所述噴嘴供給的所述載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時，設為 $SH/Q \geq 0.015$ 。由此，提供一種抑制異常成長而形成表面的平滑性良好的膜的成膜方法。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

101:成膜裝置

102a:載氣源

102b:稀釋用載氣源

103a、103b:流量調節
閥

104:霧產生源

104a:原料溶液

105:容器

105a:水

106:超音波振子

107:成膜室

108:加熱板

109:搬送部

109a:供給管

110:基板

111:排氣口

120:霧化部

130:載氣供給部

140:成膜部

150:噴嘴

161a:移動台

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氧化物半導體膜及其成膜方法、半導體裝置

【中文】

本發明為一種成膜方法，對經霧化的原料溶液進行熱處理而進行成膜，其特徵在於包含下述步驟：將所述原料溶液霧化或液滴化而生成霧；利用載氣將所述霧搬送至成膜部；以及在所述成膜部中從噴嘴向基板上供給所述霧，在所述基板上進行熱處理而進行成膜，且在將所述噴嘴的開口面的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將所述開口面內的點與所述基板的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ ，將從所述噴嘴供給的所述載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時，設為 $SH/Q \geq 0.015$ 。由此，提供一種抑制異常成長而形成表面的平滑性良好的膜的成膜方法。

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

101:成膜裝置

102a:載氣源

102b:稀釋用載氣源

103a、103b:流量調節閥

104:霧產生源

104a:原料溶液

105:容器

105a:水

106:超音波振子

107:成膜室

108:加熱板

109:搬送部

109a:供給管

110:基板

111:排氣口

120:霧化部

130:載氣供給部

140:成膜部

150:噴嘴

161a:移動台

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氧化物半導體膜及其成膜方法、半導體裝置

【技術領域】

【0001】 本發明有關於一種成膜方法，使用霧狀的原料溶液在基板上進行成膜。

【先前技術】

【0002】 以往，開發出了脈衝雷射沉積法（Pulsed laser deposition, PLD）、分子束外延法（Molecular beam epitaxy, MBE）、濺鍍法等可實現非平衡狀態的高真空成膜裝置，可製作迄今為止的融液法等無法製作的氧化物半導體。而且，開發出了使用經霧化的霧狀的原料在基板上進行結晶成長的霧化學氣相沉積法（Mist Chemical Vapor Deposition, Mist CVD，以下也稱為「霧CVD法」），可製作具有剛玉（corundum）結構的氧化鎵（ $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ）。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 作為帶隙（band gap）大的半導體而期待應用於可實現高耐壓、低損失及高耐熱的下一代的切換元件。

【0003】 關於霧CVD法，專利文獻1中記載了一種管狀爐型的霧CVD裝置。專利文獻2中記載了一種精細通道（fine channel）型的霧CVD裝置。專利文獻3中記載了一種線源（linear source）型的霧CVD裝置。專利文獻4中記載了一種管狀爐的霧CVD裝置，在向霧產生器內導入載氣的方面，與專利文獻1所記載的霧CVD

裝置不同。專利文獻 5 中記載了下述霧 CVD 裝置，即：在霧產生器的上方設置基板，進而承座（susceptor）為加熱板上所配備的旋轉台。

[現有技術文獻]

【0004】 [專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開平 01-257337 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2005-307238 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2012-046772 號公報

[專利文獻 4]日本專利第 5397794 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2014-063973 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所要解決的問題]

霧 CVD 法與其他 CVD 法不同，可在相對較低的溫度下進行成膜，也可製作 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的剛玉結構那樣的準穩定相的結晶結構。但是，本發明人等發現了下述問題，即：若使用霧 CVD 法進行成膜，則在膜表面形成凹坑（pit），膜表面的平滑性差等。而且，大量包含凹坑的膜存在下述問題，即：凹坑成為致命缺陷，導致引起半導體裝置的絕緣擊穿。而且，藉由研磨進行的凹坑除去有製作半導體裝置的步驟數增加的問題。

本發明是為了解決所述問題而成，其目的在於提供一種抑制凹坑而表面的平滑性良好的膜、及形成此種膜的成膜方法。

【0006】 [解決問題的技術手段]

本發明是為了達成所述目的而成，提供一種氧化物半導體膜，其以銻作為主成分，且所述氧化物半導體膜具有剛玉結構，並且氧化物半導體膜的表面的凹坑為 10000 個/ cm^2 以下。

【0007】 此種氧化物半導體膜可簡便且價廉地獲得，而且表面平滑性優異，可合適地用於半導體裝置。

【0008】 此時，氧化物半導體膜的表面的凹坑可設為 100 個/ cm^2 以下。

【0009】 由此，表面平滑性更優異，可更合適地用於半導體裝置。

【0010】 此時，所述氧化物半導體膜的面積可設為 10 cm^2 以上。

【0011】 由此，成為表面平滑性優異而可合適地用於半導體裝置的大面積氧化物半導體膜。

【0012】 此時，所述氧化物半導體膜的表面的所述凹坑可設為開口徑 $10 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 、深度 $10 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 。

【0013】 由此，成為表面平滑性更優異而可更合適地用於半導體裝置的大面積氧化物半導體膜。

【0014】 此時，可製成包含所述氧化物半導體膜的半導體裝置。

【0015】 由此，成為具有優異特性的半導體裝置。

【0016】 而且，本發明提供一種成膜方法，對經霧化的原料溶液進行熱處理而進行成膜，且包含下述步驟：

將所述原料溶液霧化或液滴化而生成霧；

利用載氣將所述霧搬送至成膜部；以及

在所述成膜部中從噴嘴向基板上供給所述霧，在所述基板上進行熱處理而進行成膜，且

在將所述噴嘴的開口面的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將所述開口面內的點與所述基板的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ ，將從所述噴嘴供給的所述載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時，設為 $SH/Q \geq 0.015$ 。

【0017】 根據此種成膜方法，可形成抑制表面的凹坑而平滑性良好的膜。

【0018】 此時，所述原料溶液可包含鎂。

【0019】 由此，可形成抑制表面的凹坑而平滑性良好的含鎂膜。

【0020】 此時，所述原料溶液可包含鹵素。

【0021】 由此，可形成進一步抑制表面的凹坑而平滑性更良好的膜。

【0022】 此時，在將所述熱處理的溫度設為 $T[^\circ\text{C}]$ 時，可設為 $ST/Q \geq 40$ 。

【0023】 由此，可形成進一步抑制表面的凹坑而平滑性更良好的膜。

【0024】 此時，可從配備於所述基板的鉛垂上方的所述噴嘴來進行所述霧向所述基板上的供給。

【0025】 由此，可形成進一步抑制表面的凹坑而平滑性更良好的膜。

【0026】 此時，可使所述基板在所述噴嘴的下方移動。

【0027】 由此，可大面積地形成表面的凹坑少而平滑性良好的膜。

【0028】 此時，在將所述基板所要成膜的表面的面積設為 $A[\text{cm}^2]$ 時，設為 $S/A \leq 0.3$ 。

【0029】 由此，可大面積地形成表面的凹坑更少而平滑性良好的膜。

【0030】 此時，所述噴嘴的開口面可為長方形。

【0031】 由此，可大面積地形成表面的凹坑少而平滑性良好的膜。

【0032】 此時，在將所述噴嘴的開口面的長軸長度設為 $L[\text{cm}]$ ，將所述基板所要成膜的表面內的噴嘴長軸方向的最大長度設為 $R[\text{cm}]$ 時，設為 $L/R \geq 1$ 。

【0033】 由此，可大面積地簡便地形成表面的凹坑少而平滑性良好的膜。

【0034】 此時，所述基板的面積可設為 10 cm^2 以上。

【0035】 由此，可大面積地形成表面的凹坑少而平滑性良好的膜。

【0036】 [發明的效果]

如以上那樣，根據本發明的氧化物半導體膜，凹坑少，表面平滑性優異，成為可合適地用於半導體裝置的氧化物半導體膜。

而且，根據本發明的成膜方法，可在霧 CVD 法中利用簡便的方法形成表面的凹坑少且平滑性良好的膜。

【圖式簡單說明】

【0037】

圖 1 為表示本發明所用的成膜裝置的一例的概略結構圖。

圖 2 為說明本發明所用的霧化部的一例的圖。

圖 3 為說明本發明所用的成膜部的一例的圖。

圖 4 為說明本發明所用的噴嘴的一例的圖。

圖 5 為說明包括多個噴嘴的成膜部的一例的圖。

圖 6 為說明包括多個開口面的噴嘴的一例的圖。

圖 7 為說明本發明所用的噴嘴的一例的圖。

圖 8 為說明本發明所用的噴嘴的一例的圖。

圖 9 為說明本發明所用的基板的移動機構的一例的圖。

圖 10 為說明在噴嘴的下方往返運動的移動機構的一例的圖。

圖 11 為說明在噴嘴的下方朝一個方向移動的旋轉移動機構的一例的圖。

圖 12 為表示試驗例 1 的結果的圖。

圖 13 為說明試驗例 2 中製作的半導體裝置的結構的圖。

圖 14 為表示試驗例 2 的結果的圖。

圖 15 為表示凹坑的圖。

圖 16 為表示本發明的氧化物半導體膜的一例的圖。

【實施方式】

【0038】 如上文所述，要求價廉地提供一種凹坑少而表面平滑性優異的氧化物半導體膜，以及提供一種氧化物半導體膜的製造方法，此方法簡便且價廉地利用低溫工藝來形成凹坑少而表面平滑

性優異的氧化物半導體膜。

【0039】 本發明人等對所述課題反復進行了努力研究，結果發現，以鎵作為主成分、具有剛玉結構且表面的凹坑為 10000 個/ cm^2 以下的氧化物半導體膜可簡便且價廉地獲得，而且表面平滑性優異，可合適地用於半導體裝置，以至完成了本發明。

【0040】 本發明人等對所述課題反復進行了努力研究，結果發現，利用下述成膜方法可形成凹坑少而平滑性良好的膜，以至完成了本發明，所述成膜方法對經霧化的原料溶液進行熱處理而進行成膜，且包含下述步驟：將所述原料溶液霧化或液滴化而生成霧；利用載氣將所述霧搬送至成膜部；以及在所述成膜部中從噴嘴向基板上供給所述霧，在所述基板上進行熱處理而進行成膜，且在將所述噴嘴的開口面的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將所述開口面內的點與所述基板的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ ，將從所述噴嘴供給的所述載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時，設為 $SH/Q \geq 0.015$ 。

【0041】 以下，對本發明進行詳細說明，但本發明不限定於這些說明。

【0042】 以下，參照圖式進行說明。

【0043】 [氧化物半導體膜]

本發明的氧化物半導體膜在下述方面具有特徵：以鎵作為主成分，為剛玉結構，且凹坑為 10000 個/ cm^2 以下。通常氧化物半導體膜包含金屬及氧，而本發明的氧化物半導體膜中，金屬是以

銻作為主成分。所謂此處提及的主成分，意指金屬成分中 50%～100%為銻。而且，所謂銻系，意指包含銻作為金屬成分。關於銻以外的金屬成分，例如也可包含選自鐵、鋼、鋁、鈇、鈦、鉻、銻、銻、鎳及鈷中的一種或兩種以上的金屬。

【0044】 凹坑較佳為小於 10000 個/cm²，更佳為 100 個/cm² 以下，進而較佳為小於 100 個/cm²。凹坑的下限並無特別限定。也可為 0.01 個/cm² 以上。

【0045】 氧化物半導體膜中，可根據用途而含有摻雜劑。所述摻雜劑並無特別限定。例如可舉出：錫、銻、矽、鈦、銦、鈇或銻等 n 型摻雜劑；或者銅、銀、錫、銻或銻等 p 型摻雜劑等。摻雜劑的濃度例如也可為約 1.0×10¹⁶/cm³～1.0×10²²/cm³，可設為約 1.0×10¹⁷/cm³ 以下的低濃度，也可設為約 1.0×10²⁰/cm³ 以上的高濃度。

【0046】 此處，所謂本發明中提及的凹坑，表示如圖 15 那樣形成於膜表面上的凹處，可利用光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）、穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscopy，TEM）等進行觀察。凹坑的開口徑為 10 nm～10 μm 左右，深度為 10 nm～10 μm。

【0047】 產生凹坑的詳細原因雖不明，但可認為，在霧的與基板正交的方向的速度成分大，到達基板的時間點的霧的重量（水分量）多的情況下，霧碰撞基板上時的衝量（impulse）變大，導致局部供給過剩量的原料成分，霧中的未反應成分或副反應物殘留

於膜。可認為此種殘留物存在於膜表面，導致膜局部不易成長。因此可認為，利用後述的條件，霧的與基板正交的方向的速度成分變小，到達基板的時間點的霧的重量（水分量）變少，由此可抑制凹坑形成。

【0048】本發明的氧化物半導體膜中，膜厚並無特別限定。例如可為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.5\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。

【0049】本發明的氧化物半導體膜 180 如圖 16 所示那樣，形成於基板 181 上。

【0050】而且，也可在基板 181 與氧化物半導體膜 180 之間插入其他層。所謂其他層，為組成與基板 181 及最表層的氧化物半導體膜 180 不同的層，例如可為結晶性氧化物膜、絕緣膜、金屬膜等的任一個。

【0051】所述氧化物半導體膜的面積較佳為 $10\ \text{cm}^2$ 以上，圓形的情況下較佳為直徑為 2 英寸（50 mm）以上。面積的上限並無特別限定，可為 $750\ \text{cm}^2$ 以下，圓形的情況下宜為直徑 12 英寸（300 mm）以下。

【0052】本發明的氧化物半導體膜可藉由適當進行結構設計從而用於半導體裝置。例如，可構成肖特基勢壘二極管（Schottky Barrier Diode, SBD）、金屬半導體場效電晶體（Metal Semiconductor-Field Effect Transistor, MESFET）、高電子遷移率電晶體（High Electron Mobility Transistor, HEMT）、金屬氧化膜半導體場效電晶體（Metal

Oxide Semiconductor-Field Effect Transistor, MOSFET)、靜電感應電晶體 (Static Induction Transistor, SIT)、結型場效電晶體 (Junction Field Effect Transistor, JFET)、絕緣柵型雙極電晶體 (Insulate-Gate Bipolar Transistor, IGBT)、發光二極管 (Light Emitting Diode, LED) 等各自的半導體層。

【0053】 [成膜裝置]

圖 1 中表示本發明的成膜方法中可使用的成膜裝置 101 的一例。成膜裝置 101 具有：霧化部 120，將原料溶液霧化而產生霧；載氣供給部 130，供給搬送霧的載氣；成膜部 140，對霧進行熱處理而在基板上進行成膜；以及搬送部 109，將霧化部 120 與成膜部 140 連接，利用載氣來搬送霧。而且，成膜裝置 101 也可藉由包括控制成膜裝置 101 的整體或一部分的控制部 (未圖示)，從而控制其動作。

此處，所謂本發明中提及的霧，是指分散於氣體中的液體的微粒子的總稱，也包含被稱為薄霧、液滴等的霧。

【0054】 (霧化部)

霧化部 120 中將原料溶液霧化而產生霧。霧化方法只要可將原料溶液霧化，則並無特別限定，也可為眾所周知的霧化方法，較佳為使用利用超音波振動的霧化方法。其原因在於，可更穩定地霧化。

【0055】 將此種霧化部 120 的一例示於圖 2。例如也可包含：霧產生源 104，收容原料溶液 104a；容器 105，加入有可傳遞超音波振

動的介質、例如水 105a；以及超音波振子 106，安裝於容器 105 的底面。詳細而言，使用支撐體（未圖示），將包含收容有原料溶液 104a 的容器的霧產生源 104 收納於收容有水 105a 的容器 105。在容器 105 的底部，配備有超音波振子 106，將超音波振子 106 與激振器 116 連接。另外構成為，若使激振器 116 工作，則超音波振子 106 振動，超音波經由水 105a 傳播至霧產生源 104 內，原料溶液 104a 霧化。

【0056】（載氣供給部）

載氣供給部 130 具有供給載氣的載氣源 102a，也可包括用於調節從載氣源 102a 送出的載氣的流量的流量調節閥 103a。而且，視需要也可包括供給稀釋用載氣的稀釋用載氣源 102b、或用於調節從稀釋用載氣源 102b 送出的稀釋用載氣的流量的流量調節閥 103b。而且，載氣的供給部位可僅為一處，也可為兩處以上。

【0057】（成膜部）

成膜部 140 中，將霧加熱而進行熱處理，對基板 110 的表面的一部分或全部進行成膜。關於成膜部 140，可將成膜部 140 的一部分或整體包圍，也可不包圍。例如，也可如圖 1 所示，將成膜部 140 整體包圍而設為成膜室 107。在成膜部 140，設置有基板 110，可包括用於將此基板 110 加熱的加熱板 108。加熱板 108 可如圖 1 所示那樣設於成膜室 107 的內部，也可設於成膜室 107 的外部。而且，可包括移動台 161a。詳細情況將在下文中描述。

【0058】 進而，在成膜部 140，如圖 3 所示，配備有用於向所述基

板 110 供給霧的噴嘴 150。將噴嘴 150 的一例示於圖 4。噴嘴 150 包括將搬送部 109 與噴嘴 150 連接的連接部 151、及用於噴出霧的噴嘴的開口面 152。配備噴嘴 150 的位置並無特別限定。可如圖 3 那樣將基板 110 設置於成膜室 107 的下表面，在基板的鉛垂上方配備噴嘴 150 等而設為面朝上 (face up)，也可將基板 110 設置於成膜室 107 的上表面，在基板的鉛垂下方配備噴嘴 150 等而設為面朝下 (face down)。

【0059】 噴嘴的個數及噴嘴的開口面的個數只要為一個以上，則並無特別限定。可如圖 5 那樣包括多個噴嘴 150a、150b，也可如圖 6 那樣包括多個噴嘴 150c 的開口面。

【0060】 而且，包含噴嘴的開口面 152 的平面與包含基板 110 的平面所成的角度並無特別限定。可如圖 7 所示那樣設置噴嘴 150d，此噴嘴 150d 包括以霧容易沿特定方向流動的方式傾斜的噴嘴的開口面 152，也可如圖 8 那樣，設有使噴嘴的開口面的一部分傾斜的噴嘴 150e，但較佳如圖 4 那樣，以基板 110 與噴嘴的開口面成平行的方式設置。其原因在於，可利用更簡便的結構形成凹坑少而平滑性優異的膜。

【0061】 而且，也可在成膜部 140 配備有如下的位置調整機構 (未圖示)，此位置調整機構可在下文將述那樣的範圍內，適當調整噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 $H[\text{cm}]$ 。

而且，也可將噴嘴 150 設為由多個構件組裝的結構，且設為

可藉由構件的尺寸調整而適當調整噴嘴的開口面的面積的結構。

【0062】 噴嘴的開口面 152 的形狀並無特別限定。可想到多邊形、圓形、橢圓等，較佳為四邊形，更佳為長方形。

【0063】 而且，可如圖 9 所示，在成膜部 140，包括使基板 110 在噴嘴 150 的下方移動的移動機構 160。使基板移動的方向並無特別限定。將從基板 110 的鉛垂上方觀看包括移動機構 160a、移動機構 160b 的成膜部 140 的圖示於圖 10 及圖 11。有下述方法：如圖 10 所示，包括載置有基板 110 及加熱板 108 的移動台 161a，基板 110 及加熱板 108 在噴嘴 150 的下方往返移動；或者如圖 11 所示，利用載置有基板 110 及加熱板 108 的移動台 161b，使基板 110 及加熱板 108 在噴嘴 150 的下方旋轉移動。而且，此時也可包括使基板自轉的機構而使基板自轉。

【0064】 設置基板的移動機構時，使基板移動的速度、或移動範圍並無特別限定，一個基板在噴嘴的下方藉由的次數可為每一分鐘 0.1 次以上，較佳為 0.5 次以上，更佳為 1 次以上。若次數為 0.1 次以上，則局部供給的氣體變多的部分消失（即，SH/Q 不局部降低），由此凹坑不增加而成為表面的平滑性良好的膜。而且，次數的上限並無特別限定，若次數增加則因慣性力而基板的固定變得不穩定，因而宜為 120 次以下，較佳為 60 次以下。

【0065】 更具體而言，圖 10 那樣的移動機構的情況下，相對於移動基板的幅度 D [mm]，將基板的移動速度設為 v [mm/分]， v/D 宜為 0.1/分以上，較佳為 0.5/分以上且 120/分以下，更佳為 1/分～60/

分。D 並無特別限定，宜為基板的直徑 R[mm]以上（若為 4 英寸則為 100 mm 以上），上限並無特別限定。若增大則每一個噴嘴可在大量的基板上成膜。但是，每一個基板的成膜速度降低，因而設為 1000 mm 以下而限定每一個噴嘴進行成膜的基板的片數的情況下，生產性優異而較佳。v 並無特別限定。宜為 10 mm/分以上且 30000 mm/分以下，較佳為 30 mm/分以上且 12000 mm/分以下，更佳為 60 mm/分以上且 6000 mm/分以下。圖 11 那樣的旋轉型的移動機構的情況下，宜為 0.1 rpm 以上，較佳為 0.5 rpm~120 rpm，更佳為 1 rpm~60 rpm。

【0066】而且，在將成膜部 140 包圍的情況下，也可在不影響向基板 110 的霧供給的位置，設有廢氣的排氣口 111。排氣口 111 只要不對霧的供給造成影響，則可配備於一處，也可配備於兩處以上。

【0067】（搬送部）

搬送部 109 將霧化部 120 與成膜部 140 連接。利用載氣，從霧化部 120 的霧產生源 104 經由搬送部 109 向成膜部 140 的噴嘴 150 搬送霧。搬送部 109 例如可設為供給管 109a。供給管 109a 例如可使用石英管或樹脂製的管等。

【0068】[成膜方法]

接下來，對本發明的成膜方法進行說明。本發明為一種成膜方法，對經霧化的原料溶液進行熱處理而進行成膜，且包含下述步驟：將所述原料溶液霧化或液滴化而生成霧；利用載氣將所述

霧搬送至成膜部；以及在所述成膜部中從噴嘴向基板上供給所述霧，在所述基板上進行熱處理而進行成膜，且在將所述噴嘴的開口面的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將所述開口面內的點與所述基板的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ ，將從所述噴嘴供給的所述載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時，設為 $SH/Q \geq 0.015$ 。

【0069】（生成霧的步驟）

首先，將原料溶液 104a 霧化或液滴化而生成霧。此步驟可使用所述那樣的霧化部 120 來進行。此處，原料溶液（水溶液）104a 只要包含可霧化的材料，則並無特別限定，可為無機材料，也可為有機材料。關於原料溶液，可合適地使用金屬或金屬化合物的溶液，可使用包含選自鎂、鐵、鎳、鋁、鈦、鈦、鉻、銻、鎳及鈷中的一種或兩種以上的金屬的溶液。這些中，特別較佳包含鎂，可形成抑制凹坑而平滑性良好的含鎂膜。

【0070】 關於原料溶液，只要可將所述金屬（化合物）的溶液霧化，則並無特別限定，所述原料溶液可合適地使用使所述金屬以絡合物或鹽的形態溶解或分散於有機溶劑或水而得的溶液。絡合物的形態例如可舉出：乙醯丙酮酸鹽絡合物、羰基絡合物、氨絡合物、氫化物絡合物等。鹽的形態例如可舉出：氯化金屬鹽、溴化金屬鹽、碘化金屬鹽等。而且，將所述金屬溶解於氫溴酸、鹽酸、氫碘酸等而得的溶液也可用作鹽的水溶液。溶質濃度較佳為 $0.01 \text{ mol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ 。這些中，特別較佳包含鹵素，可形成進一步抑制凹坑而平滑性更良好的膜。

【0071】 而且，所述原料溶液中，也可混合氫鹵酸或氧化劑等添加劑。所述氫鹵酸例如可舉出氫溴酸、鹽酸、氫碘酸等，其中較佳氫溴酸或氫碘酸。所述氧化劑例如可舉出：過氧化氫（ H_2O_2 ）、過氧化鈉（ Na_2O_2 ）、過氧化鋇（ BaO_2 ）、過氧化苯甲醯（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ） $_2\text{O}_2$ 等過氧化物；次氯酸（ HClO ）、過氯酸、硝酸、臭氧水；過乙酸或硝基苯等有機過氧化物等。

【0072】 進而，所述原料溶液中，也可含有摻雜劑。所述摻雜劑並無特別限定。例如可舉出：錫、鍺、矽、鈦、鋯、釩或鈮等 n 型摻雜劑；或者銅、銀、錫、銻或銻等 p 型摻雜劑等。摻雜劑的濃度例如可為約 1.0×10^{-9} mol/L ~ 1.0 mol/L，可設為約 1.0×10^{-7} mol/L 以下的低濃度，也可設為約 0.01 mol/L 以上的高濃度。

【0073】 （搬送霧的步驟）

接下來，利用載氣將所生成的霧搬送至成膜部。此處，載氣的種類並無特別限定，可根據成膜物適當選擇。例如可舉出：氧、臭氧、氮或氬等惰性氣體、或者氫氣或發泡氣體等還原氣體等。而且，載氣的種類可為一種，也可為兩種以上。例如，也可將與第一載氣相同的氣體經除此以外的氣體稀釋（例如稀釋至 10 倍）而得的稀釋氣體等進一步用作第二載氣，也可使用空氣。

【0074】 本發明的載氣的流量 Q [L/分] 表示載氣的總流量。例如，在除了載氣以外使用稀釋用載氣的情況下，將載氣的流量與稀釋用載氣的流量的總量設為 Q 。此外， Q 設為 20°C 時的測定值，在以其他溫度進行測定的情況或測定不同種類的流量（質量流量等）

的情況下，可使用氣體的狀態方程式換算成 20°C 時的體積流量。

【0075】 而且，載氣的流量（使用多種氣體的情況下為總流量）只要滿足後述的條件，則並無特別限定。例如，在直徑 4 英寸（100 mm）的基板上進行成膜的情況下，較佳設為 1 L/分～80 L/分，更佳設為 4 L/分～40 L/分。

【0076】 （進行成膜的步驟）

接下來，在成膜部中從噴嘴向基板上供給所述霧，在所述基板上進行熱處理而進行成膜。此處，在將噴嘴的開口面 152 的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將載氣的流量設為 $Q[\text{L/分}]$ ，將所述噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 間的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ 時，只要 SH/Q 為 0.015 以上即可，較佳為 0.1 以上且 20 以下。若 SH/Q 小於 0.015，則成為凹坑多而表面的平滑性差的膜。而且，此時噴嘴的開口面 152 的與基板正交的方向的載氣的速度宜為 0.01 m/s 以上且小於 8.0 m/s，較佳為 0.1 m/s 以上且小於 2.5 m/s。

【0077】 而且，此時噴嘴的開口面 152 的面積 S 宜為 0.1cm^2 以上且小於 400cm^2 。噴嘴的開口面 152 與基板 110 間的最短距離 H 宜為 0.1cm 以上且 6.0 cm 以下，更佳為 0.2 cm 以上且 3.0 cm 以下。

【0078】 在將噴嘴的開口面 152 的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將基板的面積設為 $A[\text{cm}^2]$ 時，較佳為 $S/A \leq 0.3$ ，更佳為 $0.004 \leq S/A \leq 0.15$ 。若為 $S/A \leq 0.3$ ，則成為凹坑更少而表面的平滑性更良好的膜。而且，此時基板的面積 A 較佳為 10cm^2 以上，在基板為圓形的情況

下，較佳為直徑 2 英寸（50 mm）以上。其原因在於，可更大面積地形成表面的平滑性良好的膜。而且，A 的上限並無特別限定。基板的面積越大，則越由一次成膜獲得大面積的膜，因而適於大量的製造。

【0079】 關於噴嘴，較佳使用開口面為長方形的噴嘴，此時在將噴嘴的開口面 152 的長軸長度設為 $L[\text{cm}]$ ，將基板的噴嘴長軸方向的最大長度設為 $R[\text{cm}]$ 時，宜為 $L/R \geq 1$ 。其原因在於，若為 $L/R \geq 1$ ，則可向大面積基板簡便地形成平滑性良好的膜。此處，所謂長軸，為長方形的長邊。 L/R 的上限並無特別限定，但 L/R 越大，則未供給於基板的霧越增加，因而較佳設為 3 以下。

【0080】 關於熱處理，只要藉由加熱而霧反應即可，反應條件等也無特別限定。可根據原料或成膜物而適當設定。例如，加熱溫度為 $120^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的範圍，較佳為 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的範圍，更佳可設為 $300^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 的範圍。在將加熱溫度設為 $T[^\circ\text{C}]$ ，將噴嘴的開口面 152 的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時， ST/Q 較佳為 40 以上，更佳為 100 以上且 2000 以下。若為 $ST/Q \geq 40$ ，則成為凹坑更少而表面的平滑性更良好的膜。

【0081】 熱處理可在真空下、非氧環境下、還原氣體環境下、空氣環境下及氧環境下的任一環境下進行，只要根據成膜物而適當設定即可。而且，關於反應壓力，可在大氣壓下、加壓下或減壓下的任一條件下進行，若為大氣壓下的成膜，則裝置結構可簡化，因而較佳。

【0082】 基板 110 只要可成膜且可支撐膜，則並無特別限定。所述基板 110 的材料也無特別限定，可使用眾所周知的基板，可為有機化合物，也可為無機化合物。例如可舉出：聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、氟樹脂、鐵或鋁、不鏽鋼、金等金屬、矽、藍寶石、石英、玻璃、氧化鎵、鋰酸鋁、鉍酸鋁等，但不限於此。基板的厚度並無特別限定，較佳為 $10\ \mu\text{m}$ ~ $2000\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $50\ \mu\text{m}$ ~ $800\ \mu\text{m}$ 。

【0083】 成膜可在基板上直接進行，也可在形成於基板上的中間層上層疊。中間層並無特別限定，例如可將包含鋁、鈦、釩、鉻、鐵、鎵、銻、銻、銻的任一種的氧化物作為主成分。更具體而言為 Al_2O_3 、 Ti_2O_3 、 V_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Rh_2O_3 、 In_2O_3 、 Ir_2O_3 ，而且在將選自所述金屬元素中的兩個元素設為 A、B 的情況下，可設為 $(\text{A}_x\text{B}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) 所表示的二元系的金屬氧化物，或者在將選自所述金屬元素中的三個元素設為 A、B、C 的情況下，可設為 $(\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$) 所表示的三元系的金屬氧化物。

【0084】 本發明中，成膜後也可進行退火處理。退火處理的溫度並無特別限定，較佳為 600°C 以下，更佳為 550°C 以下。其原因在於，不損及膜的結晶性。退火處理的處理時間並無特別限定，較佳為 10 秒 ~ 10 小時，更佳為 10 秒 ~ 1 小時。

【0085】 (剝離)

也可將基板 110 從氧化物半導體膜剝離。剝離方法並無特別

限定，也可為眾所周知的方法。例如，可舉出：給予機械衝擊進行剝離的方法、施加熱而利用熱應力進行剝離的方法、施加超音波等振動進行剝離的方法、進行蝕刻而剝離的方法、雷射舉離（laser lift-off）等。可藉由所述剝離而以自立膜的形式獲得氧化物半導體膜。

【0086】（電極）

關於為了構成半導體裝置所需要的電極的形成，可利用通常的方法。即，除了蒸鍍、濺鍍、CVD、鍍覆等以外，可使用與樹脂等一起粘接的印刷法等任意方法。關於電極材料，除了 Al、Ag、Ti、Pd、Au、Cu、Cr、Fe、W、Ta、Nb、Mn、Mo、Hf、Co、Zr、Sn、Pt、V、Ni、Ir、Zn、In、Nd 等金屬以外，可使用氧化錫、氧化鋅、氧化銮、氧化銮錫（Indium Tin Oxide, ITO）、氧化鋅銮（Indium Zinc Oxide, IZO）等的金屬氧化物導電膜，聚苯胺、聚噻吩或聚吡咯等有機導電性化合物的任一種，也可為這些的兩種以上的合金、混合物。電極的厚度較佳為 1 nm～1000 nm，更佳為 10 nm～500 nm。

【0087】[成膜系統]

接下來，對本發明的成膜系統加以說明。本發明為一種成膜系統，對經霧化的原料溶液進行熱處理而進行成膜，且包含：將所述原料溶液霧化或液滴化而生成霧的機構；利用載氣將所述霧搬送至成膜部的機構；以及在所述成膜部中從噴嘴向基板上供給所述霧，在所述基板上進行熱處理而進行成膜的機構，且在將所

述噴嘴的開口面的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將所述開口面內的點與所述基板的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ ，將從所述噴嘴供給的所述載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時，設為 $SH/Q \geq 0.015$ 。

【0088】（生成霧的機構）

首先，將原料溶液 104a 霧化或液滴化而生成霧。此機構可使用所述那樣的霧化部 120 而進行。此處，原料溶液（水溶液）104a 只要包含可霧化的材料，則並無特別限定，可為無機材料，也可為有機材料。關於原料溶液，可合適地使用金屬或金屬化合物的溶液，可使用包含選自鎂、鐵、鋼、鋁、鈇、鈦、鉻、銻、鎳及鈷中的一種或兩種以上的金屬的溶液。這些中，特別較佳包含鎂，可形成抑制凹坑而平滑性良好的含鎂膜。

【0089】 關於原料溶液，只要可使所述金屬（化合物）的溶液霧化，則並無特別限定，所述原料溶液可合適地使用使所述金屬以絡合物或鹽的形態溶解或分散於有機溶劑或水中而得的溶液。絡合物的形態例如可舉出：乙醯丙酮酸鹽絡合物、羰基絡合物、氨絡合物、氫化物絡合物等。鹽的形態例如可舉出：氯化金屬鹽、溴化金屬鹽、碘化金屬鹽等。而且，將所述金屬溶解於氫溴酸、鹽酸、氫碘酸等而得的溶液也可用作鹽的水溶液。溶質濃度較佳為 $0.01 \text{ mol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ 。這些中，特別較佳包含鹵素，可形成進一步抑制凹坑而平滑性更良好的膜。

【0090】 而且，所述原料溶液中，也可混合氫鹵酸或氧化劑等添加劑。所述氫鹵酸例如可舉出氫溴酸、鹽酸、氫碘酸等，其中較

佳為氫溴酸或氫碘酸。所述氧化劑例如可舉出：過氧化氫 (H_2O_2)、過氧化鈉 (Na_2O_2)、過氧化鋇 (BaO_2)、過氧化苯甲醯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$) $_2\text{O}_2$ 等過氧化物；次氯酸 (HClO)、過氯酸、硝酸、臭氧水；過乙酸或硝基苯等有機過氧化物等。

【0091】 進而，所述原料溶液中，也可含有摻雜劑。所述摻雜劑並無特別限定。例如可舉出：錫、鍺、矽、鈦、鋯、釩或鈮等 n 型摻雜劑；或者銅、銀、錫、銻或銨等 p 型摻雜劑等。摻雜劑的濃度例如也可為約 1.0×10^{-9} mol/L \sim 1.0 mol/L，可設為約 1.0×10^{-7} mol/L 以下的低濃度，也可設為約 0.01 mol/L 以上的高濃度。

【0092】 (搬送霧的機構)

接下來，利用載氣將所生成的霧搬送至成膜部。此機構可使用所述那樣的搬送部 109 來進行。此處，載氣的種類並無特別限定，可根據成膜物而適當選擇。例如可舉出：氧、臭氧、氮或氬等惰性氣體、或者氫氣或發泡氣體等還原氣體等。而且，載氣的種類可為一種，也可為兩種以上。例如，也可將與第一載氣相同的氣體經除此以外的氣體稀釋（例如稀釋至 10 倍）而得的稀釋氣體等進一步用作第二載氣，也可使用空氣。

【0093】 本發明的載氣的流量 Q [L/分] 表示載氣的總流量。例如，在除了載氣以外還使用稀釋用載氣的情況下，將載氣的流量與稀釋用載氣的流量的總量設為 Q 。此外， Q 設為 20°C 時的測定值，在以其他溫度進行測定的情況或測定不同種類的流量（質量流量等）的情況下，可使用氣體的狀態方程式換算成 20°C 時的體積流

量。

【0094】而且，載氣的流量（使用多種氣體的情況下為總流量）只要滿足後述的條件，則並無特別限定。例如，在直徑 4 英寸（100 mm）的基板上進行成膜的情況下，較佳設為 1 L/分～80 L/分，更佳設為 4 L/分～40 L/分。

【0095】（進行成膜的機構）

接下來，在成膜部 140 中從噴嘴向基板上供給所述霧，在所述基板上進行熱處理而進行成膜。此處，在將噴嘴的開口面 152 的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將載氣的流量設為 $Q[\text{L/分}]$ ，將所述噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 間的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ 時，只要 SH/Q 為 0.015 以上即可，較佳為 0.1 以上且 20 以下。若 SH/Q 小於 0.015，則成為凹坑多而表面的平滑性差的膜。而且，此時噴嘴的開口面 152 的與基板正交的方向的載氣的速度宜為 0.01 m/s 以上且小於 8.0 m/s，較佳為 0.1 m/s 以上且小於 2.5 m/s。

【0096】而且，此時噴嘴的開口面 152 的面積 S 宜為 0.1cm^2 以上且小於 400cm^2 。噴嘴的開口面 152 與基板 110 間的最短距離 H 宜為 0.1 cm 以上且 6.0 cm 以下，更佳為 0.2 cm 以上且 3.0 cm 以下。

【0097】在將噴嘴的開口面 152 的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將基板的面積設為 $A[\text{cm}^2]$ 時，較佳為 $S/A \leq 0.3$ ，更佳為 $0.004 \leq S/A \leq 0.15$ 。若為 $S/A \leq 0.3$ ，則成為凹坑更少而表面的平滑性更良好的膜。而且，此時基板的面積 A 較佳為 10cm^2 以上，在基板為圓形的情況

下較佳為直徑 2 英寸 (50 mm) 以上。其原因在於，可更大面積地形成表面的平滑性良好的膜。而且，A 的上限並無特別限定。基板的面積越大，則越由一次成膜獲得大面積的膜，因而適於大量的製造。

【0098】 關於噴嘴，較佳使用開口面為長方形的噴嘴，此時在將噴嘴的開口面 152 的長軸長度設為 $L[\text{cm}]$ ，將基板的噴嘴長軸方向的最大長度設為 $R[\text{cm}]$ 時，宜為 $L/R \geq 1$ 。若為 $L/R \geq 1$ ，則可向大面積基板簡便地形成平滑性良好的膜。此處，所謂長軸，為長方形的長邊。 L/R 的上限並無特別限定，但 L/R 越大，則未供給於基板的霧越增加，因而較佳設為 3 以下。

【0099】 關於熱處理，只要藉由加熱而霧反應即可，反應條件等也無特別限定。可根據原料或成膜物而適當設定。例如，加熱溫度為 $120^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的範圍，較佳為 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的範圍，更佳可設為 $300^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 的範圍。在將加熱溫度設為 $T[^\circ\text{C}]$ ，將噴嘴的開口面 152 的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時， ST/Q 較佳為 40 以上，更佳為 100 以上且 2000 以下。若為 $ST/Q \geq 40$ ，則成為凹坑更少而表面的平滑性更良好的膜。

【0100】 熱處理可在真空下、非氧環境下、還原氣體環境下、空氣環境下及氧環境下的任一環境下進行，只要根據成膜物而適當設定即可。而且，關於反應壓力，可在大氣壓下、加壓下或減壓下的任一條件下進行，若為大氣壓下的成膜，則裝置結構可簡化，因而較佳。

【0101】 基板 110 只要可成膜且可支撐膜，則並無特別限定。所述基板 110 的材料也無特別限定，可使用眾所周知的基板，可為有機化合物，也可為無機化合物。例如可舉出：聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、氟樹脂、鐵或鋁、不鏽鋼、金等金屬、矽、藍寶石、石英、玻璃、氧化鎵、鋰酸鋁、鉍酸鋁等，但不限於此。基板的厚度並無特別限定，較佳為 $10\ \mu\text{m}$ ~ $2000\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $50\ \mu\text{m}$ ~ $800\ \mu\text{m}$ 。

【0102】 成膜可在基板上直接進行，也可在形成於基板上的中間層上層疊。中間層並無特別限定，例如可將包含鋁、鈦、鈮、鉻、鐵、鎵、銻、銻、銻的任一種的氧化物作為主成分。更具體而言為 Al_2O_3 、 Ti_2O_3 、 V_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Rh_2O_3 、 In_2O_3 、 Ir_2O_3 ，而且在將選自所述金屬元素中的兩個元素設為 A、B 的情況下，可設為 $(\text{A}_x\text{B}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) 所表示的二元系的金屬氧化物，或者在將選自所述金屬元素中的三個元素設為 A、B、C 的情況下，可設為 $(\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{1-x-y})_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$) 所表示的三元系的金屬氧化物。

【0103】 本發明中，成膜後也可進行退火處理。退火處理的溫度並無特別限定，較佳為 600°C 以下，更佳為 550°C 以下。其原因在於，不損及膜的結晶性。退火處理的處理時間並無特別限定，較佳為 10 秒 ~ 10 小時，更佳為 10 秒 ~ 1 小時。

【0104】 (剝離)

也可將基板 110 從氧化物半導體膜剝離。剝離方法並無特別

限定，可為眾所周知的方法。例如可舉出：給予機械衝擊進行剝離的方法、施加熱而利用熱應力進行剝離的方法、施加超音波等振動進行剝離的方法、進行蝕刻而剝離的方法、雷射舉離等。可藉由所述剝離而以自立膜的形式獲得氧化物半導體膜。

【0105】（電極）

關於為了構成半導體裝置所需要的電極的形成，可使用通常的方法。即，除了蒸鍍、濺鍍、CVD、鍍覆等以外，可使用與樹脂等一起粘接的印刷法等任一種。關於電極材料，除了 Al、Ag、Ti、Pd、Au、Cu、Cr、Fe、W、Ta、Nb、Mn、Mo、Hf、Co、Zr、Sn、Pt、V、Ni、Ir、Zn、In、Nd 等金屬以外，可使用氧化錫、氧化鋅、氧化銮、氧化銮錫（ITO）、氧化鋅銮（IZO）等的金屬氧化物導電膜，聚苯胺、聚噻吩或聚吡咯等有機導電性化合物的任一種，也可為這些的兩種以上的合金、混合物。電極的厚度較佳為 1 nm~1000 nm，更佳為 10 nm~500 nm。

[實施例]

【0106】 以下，使用實施例及比較例對本發明進行具體說明，但本發明不限定於這些例。

【0107】（實施例 1）

本實施例中，使用圖 1 所示那樣的成膜裝置。

在 0.05 mol/L 碘化鎂水溶液中混合氯化錫，以錫相對於鎂的原子比成為 1:0.08 的方式製備水溶液，將其作為原料溶液 104a。將以所述方式獲得的原料溶液 104a 收容於霧產生源 104 內。此時

的溶液的溫度為 25°C。

接下來，將作為基板 110 的 4 英寸（直徑 100 mm）的 c 面藍寶石基板在成膜室 107 內載置於加熱板 108，使加熱板 108 工作而將溫度升溫至 500°C。

接著，打開流量調節閥 103a、流量調節閥 103b，從載氣源 102a、載氣源 102b 將作為載氣的氮氣供給於成膜室 107 內，利用載氣將成膜室 107 的環境充分置換，並且將主載氣的流量調節為 12 L/分，將稀釋用載氣的流量調節為 12 L/分。

接下來，使超音波振子 106 以 2.4 MHz 振動，使此振動藉由水 105a 傳播至原料溶液 104a，由此將原料溶液 104a 霧化而生成霧。

利用載氣將所述霧經由供給管 109a、噴嘴 150 而供給於基板 110。關於噴嘴 150，使用噴嘴的開口面 152 為長方形形狀的噴嘴，在將噴嘴的開口面 152 的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ ，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ 時，以成為 $SH/Q = 0.5$ 的方式進行調整。此時，為 $S = 6.0$ 、 $H = 2.0$ 、 $Q = 24$ 。

接著，在大氣壓下、500°C 的條件下，在成膜室 107 內對霧進行熱處理，在基板 110 上形成具有剛玉結構的氧化鎵（ $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ）的薄膜。成膜時間設為 30 分鐘。

在將熱處理溫度設為 $T[^\circ\text{C}]$ 時，為 $ST/Q = 40$ ，在將基板的面積設為 $A[\text{cm}^2]$ 時，為 $S/A = 0.024$ ，在將噴嘴的開口面 152 的長軸

長度設為 $L[\text{cm}]$ ，將基板的噴嘴長軸方向的最大長度設為 $R[\text{cm}]$ 時，為 $L/R = 1.2$ 。此時，為 $T = 500$ 、 $A = 78.5$ 、 $L = 12$ 、 $R = 10$ 。

關於基板，利用圖 10 那樣的移動機構，使基板及加熱板以 15 cm/分的速度以一分鐘內在噴嘴的下方藉由一次的方式往返移動。

接著，在如所述那樣獲得的 $n+$ 半導體膜上，使用除了不含氯化錫以外與所述同樣的原料溶液，在同樣的條件下層疊 n -半導體膜作為第二層。

【0108】（實施例 2）

除了將噴嘴的開口面的面積 S 變更為 10.8 cm^2 ，將載氣的總流量變更為總計 40 L/分，將成膜溫度 T 變更為 550°C 以外，與實施例 1 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.54$ 、 $ST/Q = 149$ 、 $S/A = 0.15$ 。

【0109】（實施例 3）

除了將載氣的總流量變更為總計 20 L/分，將成膜溫度 T 變更為 500°C 以外，與實施例 2 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 1.08$ 、 $ST/Q = 270$ 、 $S/A = 0.15$ 。

【0110】（實施例 4）

除了將成膜溫度 T 變更為 500°C 以外，與實施例 2 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.54$ 、 $ST/Q = 135$ 、 $S/A = 0.15$ 。

【0111】（實施例 5）

除了將原料溶液的濃度變更為 0.3 mol/L ，將噴嘴的開口面的

面積 S 變更為 1.2 cm^2 ，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 設為 2.5 cm ，將載氣的總流量變更為總計 14 L/分 以外，與實施例 1 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.21$ 、 $ST/Q = 42.9$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0112】（實施例 6）

將原料溶液設為 0.3 mol/L 的溴化鎵水溶液，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 變更為 1.6 cm ，除此以外，與實施例 5 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.14$ 、 $ST/Q = 42.9$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0113】（實施例 7）

使用 6 英寸（直徑 150 mm ）的藍寶石基板作為基板 110，將噴嘴的開口面的面積 S 變更為 8.5 cm^2 ，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 變更為 0.2 cm ，將載氣的總流量變更為總計 36 L/分 ，除此以外，與實施例 1 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.047$ 、 $ST/Q = 118$ 、 $S/A = 0.048$ 、 $L/R = 1.1$ 。

【0114】（實施例 8）

使用使乙醯丙酮酸鎵絡合物溶解於包含 1.5 體積%的鹽酸的水中而得的 0.05 mol/L 的水溶液作為原料溶液，將噴嘴的開口面的面積 S 變更為 1.2 cm^2 ，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 變更為 0.2 cm ，將載氣的總流量變更為總計 10 L/分 ，將成膜溫度 T 變更為 450°C ，除此以外，

與實施例 1 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.024$ 、 $ST/Q = 54$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0115】（實施例 9）

除了將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 變更為 1.2 cm 以外，與實施例 6 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.1$ 、 $ST/Q = 42.9$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0116】（實施例 10）

除了將噴嘴的開口面的面積 S 變更為 24 cm^2 ，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 變更為 0.2 cm，將載氣的總流量變更為總計 80 L/分，將成膜溫度 T 變更為 550°C 以外，與實施例 1 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.06$ 、 $ST/Q = 165$ 、 $S/A = 0.30$ 。

【0117】（實施例 11）

將噴嘴的開口面的面積 S 設為 5.0 cm^2 ，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 設為 0.2 cm，將載氣的總流量設為總計 60 L/分，與實施例 1 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.017$ 、 $ST/Q = 41.7$ 、 $S/A = 0.064$ 、 $L/R = 1.0$ 。

【0118】（實施例 12）

將噴嘴的開口面的形狀設為直徑 4 英寸（100 mm）的圓形，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 變更為 0.2 cm，不使基板移動，將載氣的流量變更為總計 80 L/分，將加熱溫度設為 550°C ，除此以外，與實施例 1 同樣

地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.20$ 、 $ST/Q = 540$ 、 $S/A = 1$ 、 $L/R = 1$ 。

【0119】（實施例 13）

將原料溶液設為 0.05 mol/L 的溴化鎂水溶液，以體積比 10% 添加氬溴酸，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 變更為 0.2 cm，將成膜溫度 T 變更為 470 °C，除此以外，與實施例 6 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.017$ 、 $ST/Q = 40$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0120】（實施例 14）

將原料溶液設為 0.05 mol/L 的碘化鎂水溶液，將噴嘴的開口面 152 內的點與基板 110 的表面的距離中達到最長的距離 H 變更為 0.2 cm，將載氣的總流量變更為總計 16 L/分，將成膜溫度 T 變更為 450 °C，除此以外，與實施例 6 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.015$ 、 $ST/Q = 33.8$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0121】（比較例 1）

除了將載氣的總流量變更為總計 20 L/分以外，與實施例 14 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.012$ 、 $ST/Q = 27$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0122】（比較例 2）

除了將載氣的總流量變更為總計 24 L/分以外，與實施例 14 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.01$ 、 $ST/Q = 22.5$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0123】（比較例 3）

除了將載氣的總流量變更為總計 48 L/分以外，與實施例 14

同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.005$ 、 $ST/Q = 11.3$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0124】（比較例 4）

除了將載氣的總流量變更為總計 60 L/分以外，與實施例 14 同樣地進行成膜。此時，為 $SH/Q = 0.004$ 、 $ST/Q = 9$ 、 $S/A = 0.015$ 。

【0125】（試驗例 1）

利用光學顯微鏡來觀察成膜後的膜表面，對處於 $0.01 \text{ cm}^2 \sim 1 \text{ cm}^2$ 內的凹坑的個數進行計數。將對凹坑部位進行計數而得的個數除以觀察面積，將由此算出的凹坑的密度示於表 1。而且，將相對於 SH/Q 繪製凹坑密度的結果示於圖 12。

【0126】（試驗例 2）

使用如所述那樣獲得的半導體膜，制作圖 13 那樣的半導體裝置 170。

【0127】〈肖特基電極的形成〉

在 n-型半導體層 171a 上分別藉由電子束蒸鍍來層疊 Pt 層、Ti 層及 Au 層，形成肖特基電極 172。

【0128】〈歐姆電極的形成〉

在 n+型半導體層 171b 上分別藉由電子束蒸鍍來層疊 Ti 層及 Au 層，形成歐姆電極 173。

【0129】〈評價〉

對所得的半導體裝置評價電流電壓特性。藉由測定反方向的電流電壓特性，從而研究引起絕緣擊穿的電壓。將耐壓 300 V 以上的半導體裝置視為合格品，設為合格品數/半導體裝置製作總數

= 良率[%]，算出良率。將結果示於表 1。

而且，將相對於試驗例 1 中算出的凹坑密度繪製良率而得的圖示於圖 14。

【0130】 [表 1]

	原料	開口部 形狀	搬送	SH/Q	ST/Q	S/A	L/R	凹坑密度 [cm^2]	良率 [%]
實施例 1	GaI_3	長方形	往返	0.5	125	0.076	1.2	<1	98
實施例 2	GaI_3	長方形	往返	0.54	149	0.150	1.2	<1	98
實施例 3	GaI_3	長方形	往返	1.08	270	0.150	1.2	4	96
實施例 4	GaI_3	長方形	往返	0.54	135	0.150	1.2	10	94
實施例 5	GaI_3	長方形	往返	0.21	42.9	0.015	1.2	41	90
實施例 6	GaBr_3	長方形	往返	0.14	42.9	0.015	1.2	91	86
實施例 7	GaI_3	長方形	往返	0.047	118	0.048	1.1	1.00E+02	85
實施例 8	$\text{Ga}(\text{acac})_3$	長方形	往返	0.024	54	0.015	1.2	3.49E+02	71
實施例 9	GaBr_3	長方形	往返	0.1	42.9	0.015	1.2	7.41E+02	61
實施例 10	GaI_3	長方形	往返	0.06	165	0.300	1.2	1.00E+03	56
實施例 11	GaI_3	長方形	往返	0.017	41.7	0.064	1	2.45E+03	35
實施例 12	GaI_3	圓形	無	0.2	540	1.000	1	5.04E+03	21
實施例 13	GaBr_3	長方形	往返	0.017	40	0.015	1.2	8.20E+03	13
實施例 14	GaI_3	長方形	往返	0.015	33.8	0.015	1.2	1.00E+04	10
比較例 1	GaI_3	長方形	往返	0.012	27	0.015	1.2	4.92E+04	3
比較例 2	GaI_3	長方形	往返	0.01	22.5	0.015	1.2	1.14E+05	1
比較例 3	GaI_3	長方形	往返	0.005	11.3	0.015	1.2	3.43E+06	0
比較例 4	GaI_3	長方形	往返	0.004	9	0.015	1.2	9.87E+07	0

【0131】 由實施例 1～實施例 14 與比較例 1～比較例 4 的比較得知，在將噴嘴的開口面的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將所述開口面內的點與所述基板的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ ，將從噴嘴供給的氣體的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時，藉由利用 $SH/Q \geq 0.015$ 的成膜方法進行成膜，從而成為抑制凹坑而膜的平滑性優異的膜，而且能以優異的良率製作耐壓大的半導體裝置。

【0132】 此外，本發明不限定於所述實施方式。所述實施方式為例示，具有與本發明的發明申請專利範圍所記載的技術思想實質上相同的結構而發揮同樣作用效果的實施方式均包含於本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0133】

- 101:成膜裝置
- 102a:載氣源
- 102b:稀釋用載氣源
- 103a、103b:流量調節閥
- 104:霧產生源
- 104a:原料溶液
- 105:容器
- 105a:水
- 106:超音波振子
- 107:成膜室
- 108:加熱板
- 109:搬送部
- 109a:供給管
- 110、181:基板
- 111:排氣口

116:激振器

120:霧化部

130:載氣供給部

140:成膜部

150、150a、150b、150c、150d、150e:噴嘴

151:連接部

152:開口面

160、160a、160b:移動機構

161a、161b:移動台

170:半導體裝置

171a:n-型半導體層

171b:n+型半導體層

172:肖特基電極

173:歐姆電極

180:氧化物半導體膜

H:距離

L:長軸長度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氧化物半導體膜，其以銻作為主成分，其特徵在於，

所述氧化物半導體膜具有剛玉結構，並且

所述氧化物半導體膜的表面的凹坑為 10000 個/ cm^2 以下。

【請求項2】 如請求項1所述的氧化物半導體膜，其中

所述氧化物半導體膜的表面的所述凹坑為 100 個/ cm^2 以下。

【請求項3】 如請求項1所述的氧化物半導體膜，其中

所述氧化物半導體膜的面積為 10 cm^2 以上。

【請求項4】 如請求項2所述的氧化物半導體膜，其中

所述氧化物半導體膜的面積為 10 cm^2 以上。

【請求項5】 如請求項1至請求項4中任一項所述的氧化物半導體膜，其中

所述氧化物半導體膜的表面的所述凹坑為開口徑 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 且深度 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 。

【請求項6】 一種半導體裝置，其特徵在於，

包含如請求項1至請求項5中任一項所述的氧化物半導體膜。

【請求項7】 一種成膜方法，對經霧化的原料溶液進行熱處理而進行成膜，其特徵在於包括：

將所述原料溶液霧化或液滴化而生成霧的步驟；

利用載氣將所述霧搬送至成膜部的步驟；以及

在所述成膜部中從噴嘴向基板上供給所述霧，在所述基板上

進行熱處理而進行成膜的步驟，且

在將所述噴嘴的開口面的面積設為 $S[\text{cm}^2]$ ，將所述開口面內的點與所述基板的表面的距離中達到最長的距離設為 $H[\text{cm}]$ ，將從所述噴嘴供給的所述載氣的流量設為 $Q[\text{L}/\text{分}]$ 時，設為 $SH/Q \geq 0.015$ 。

【請求項8】 如請求項7所述的成膜方法，其中
所述原料溶液包含鎂。

【請求項9】 如請求項7所述的成膜方法，其中
所述原料溶液包含鹵素。

【請求項10】 如請求項8所述的成膜方法，其中
所述原料溶液包含鹵素。

【請求項11】 如請求項7所述的成膜方法，其中
在將所述熱處理的溫度設為 $T[^\circ\text{C}]$ 時，設為 $ST/Q \geq 40$ 。

【請求項12】 如請求項8所述的成膜方法，其中
在將所述熱處理的溫度設為 $T[^\circ\text{C}]$ 時，設為 $ST/Q \geq 40$ 。

【請求項13】 如請求項9所述的成膜方法，其中
在將所述熱處理的溫度設為 $T[^\circ\text{C}]$ 時，設為 $ST/Q \geq 40$ 。

【請求項14】 如請求項10所述的成膜方法，其中
在將所述熱處理的溫度設為 $T[^\circ\text{C}]$ 時，設為 $ST/Q \geq 40$ 。

【請求項15】 如請求項7至請求項14中任一項所述的成膜方法，其中

利用配備於所述基板的鉛垂上方的所述噴嘴來進行所述霧向

所述基板上的供給。

【請求項16】 如請求項15所述的成膜方法，其中
使所述基板在所述噴嘴的下方移動。

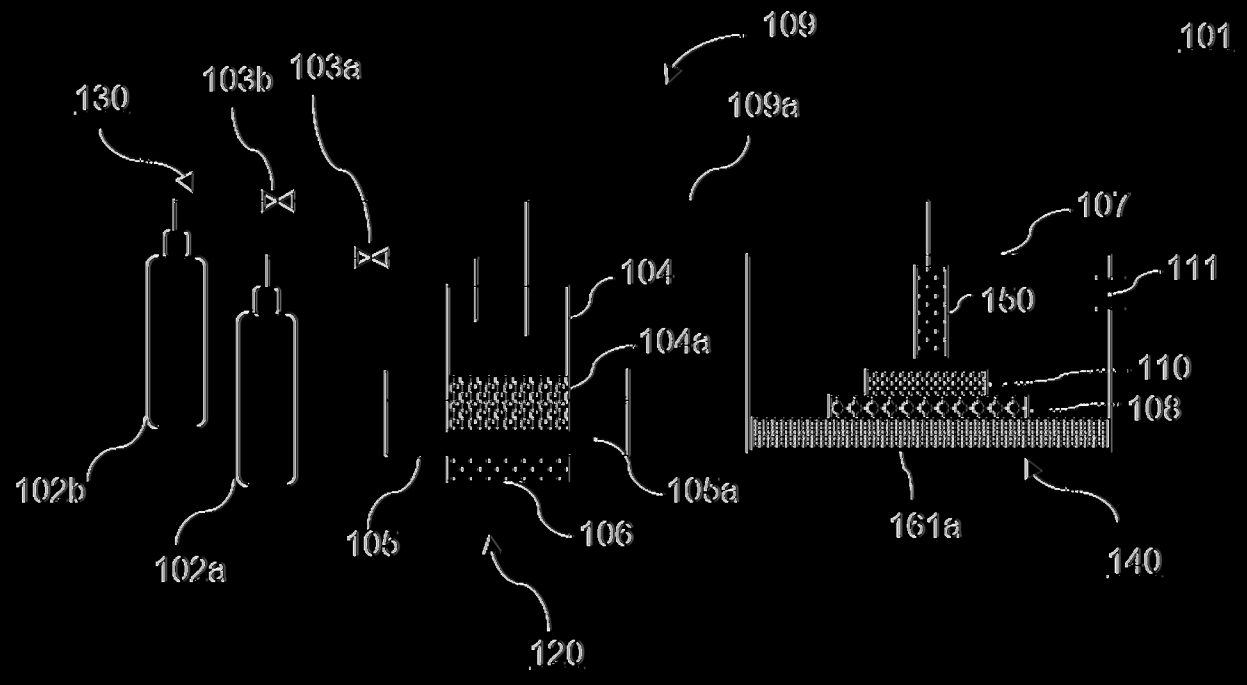
【請求項17】 如請求項16所述的成膜方法，其中
在將所述基板所要成膜的表面的面積設為 $A[\text{cm}^2]$ 時，設為
 $S/A \leq 0.3$ 。

【請求項18】 如請求項7至請求項14中任一項所述的成膜方法，其中
所述噴嘴的開口面為長方形。

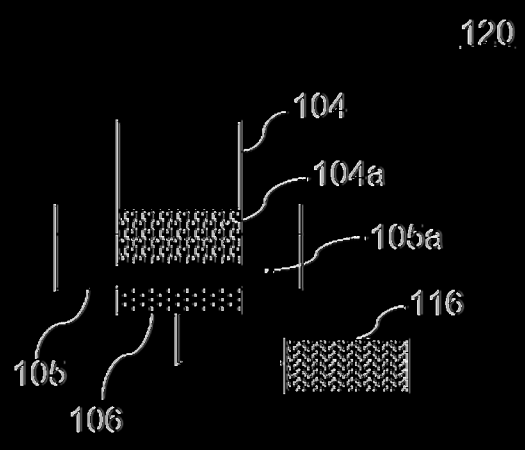
【請求項19】 如請求項18所述的成膜方法，其中
在將所述噴嘴的開口面的長軸長度設為 $L[\text{cm}]$ ，將所述基板
所要成膜的表面內的噴嘴長軸方向的最大長度設為 $R[\text{cm}]$ 時，設為
 $L/R \geq 1$ 。

【請求項20】 如請求項7至請求項14中任一項所述的成膜方法，其中
所述基板的面積為 10 cm^2 以上。

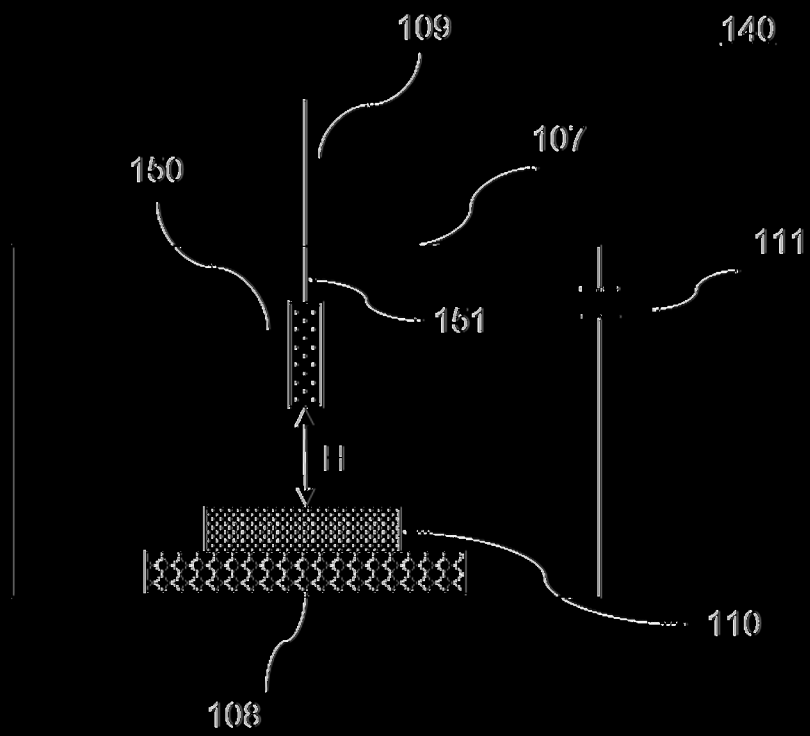
(發明圖式)



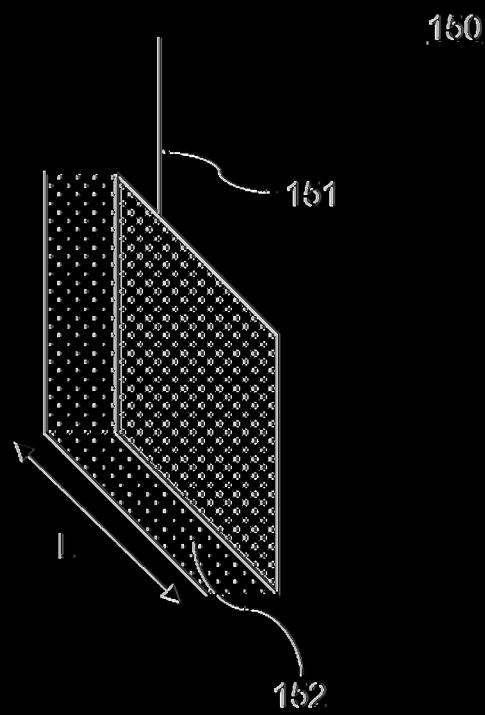
(圖1)



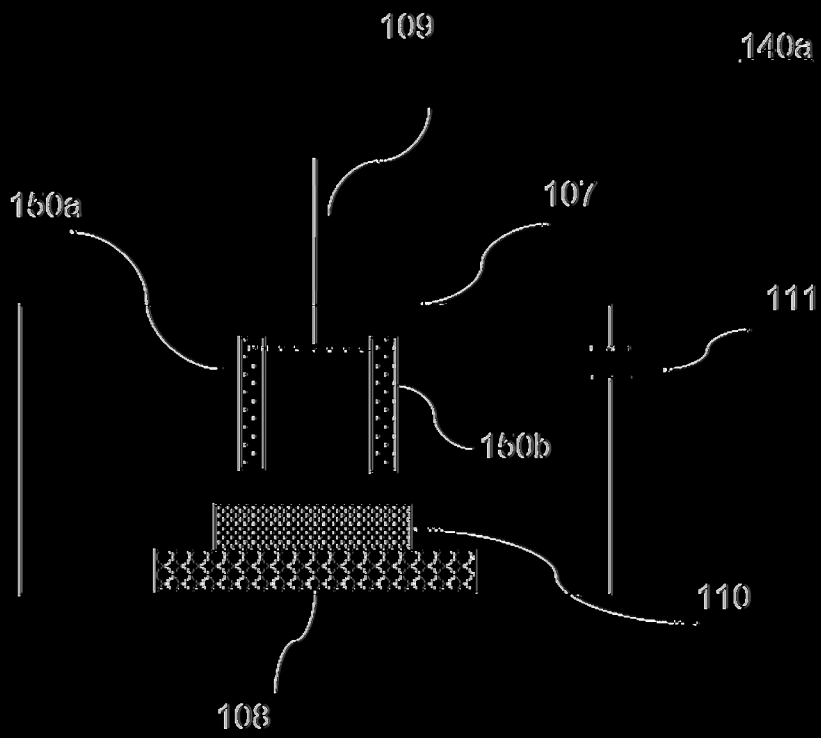
(圖2)



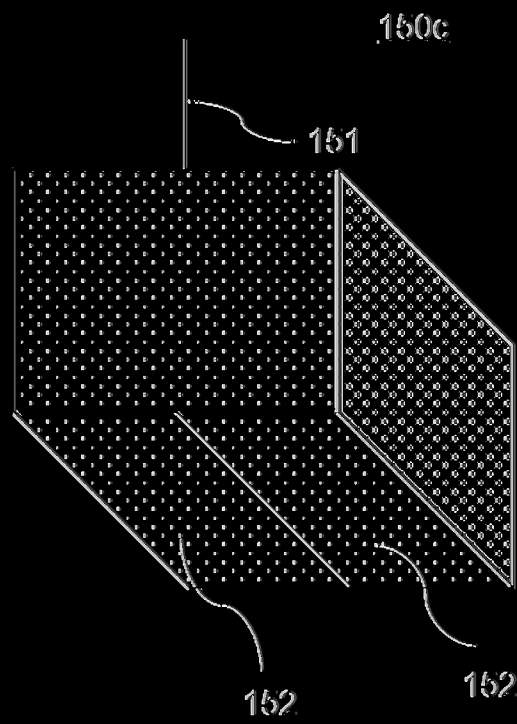
|(圖3)|



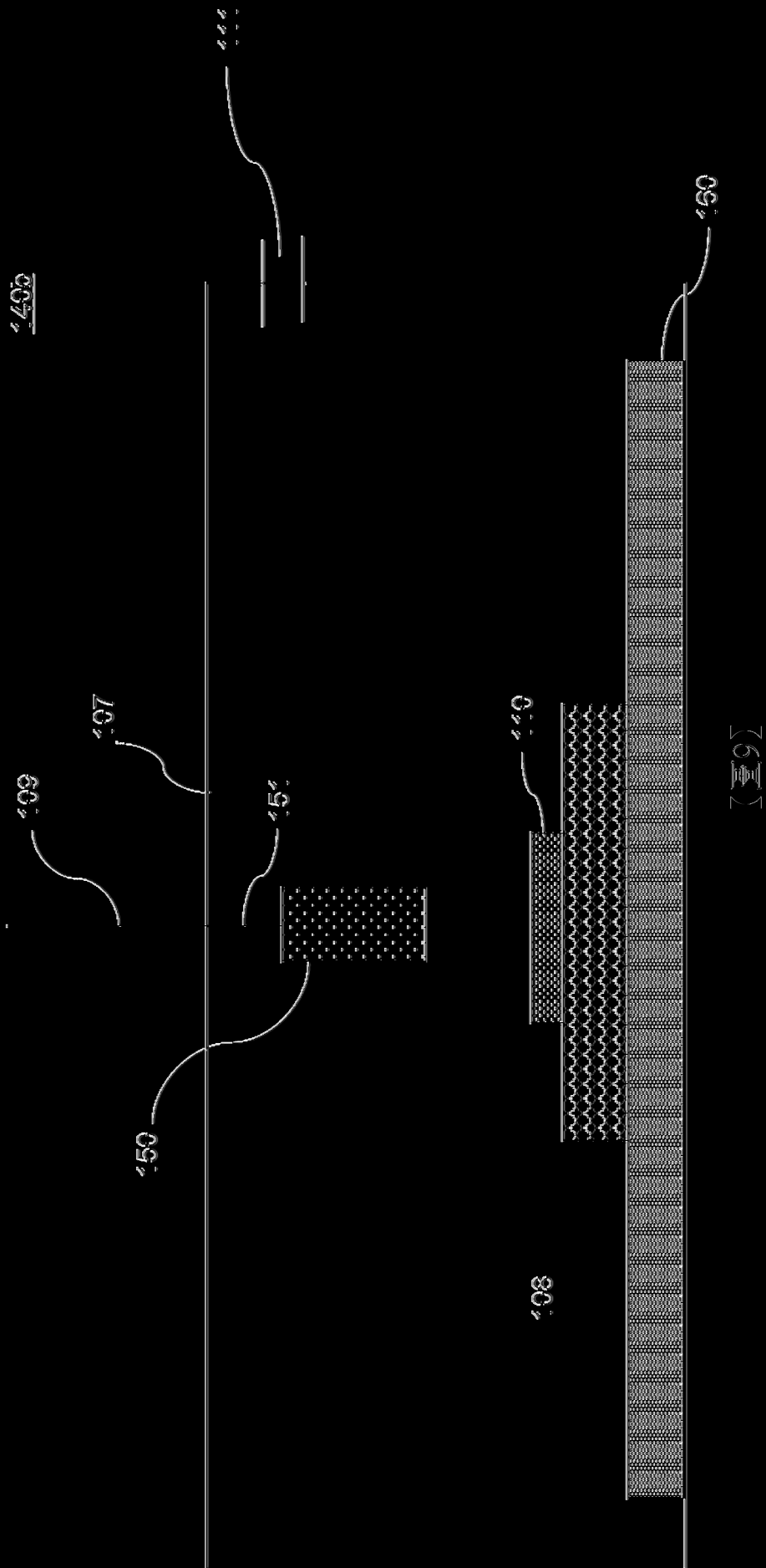
|(圖4)|

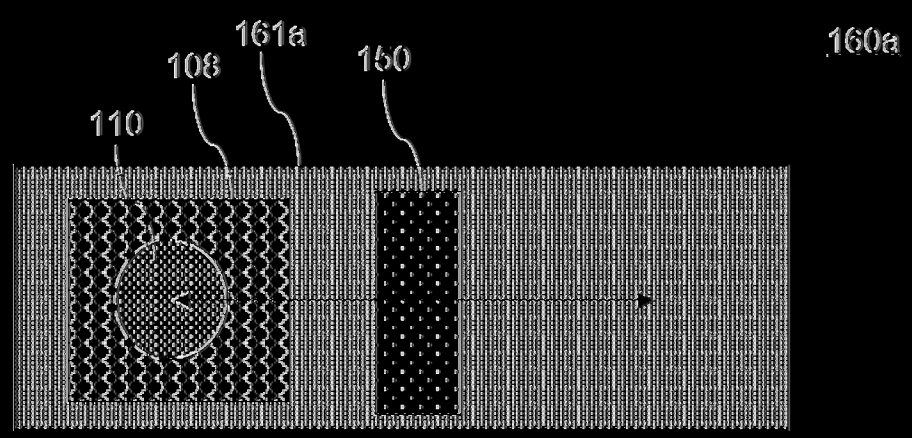


(圖5)

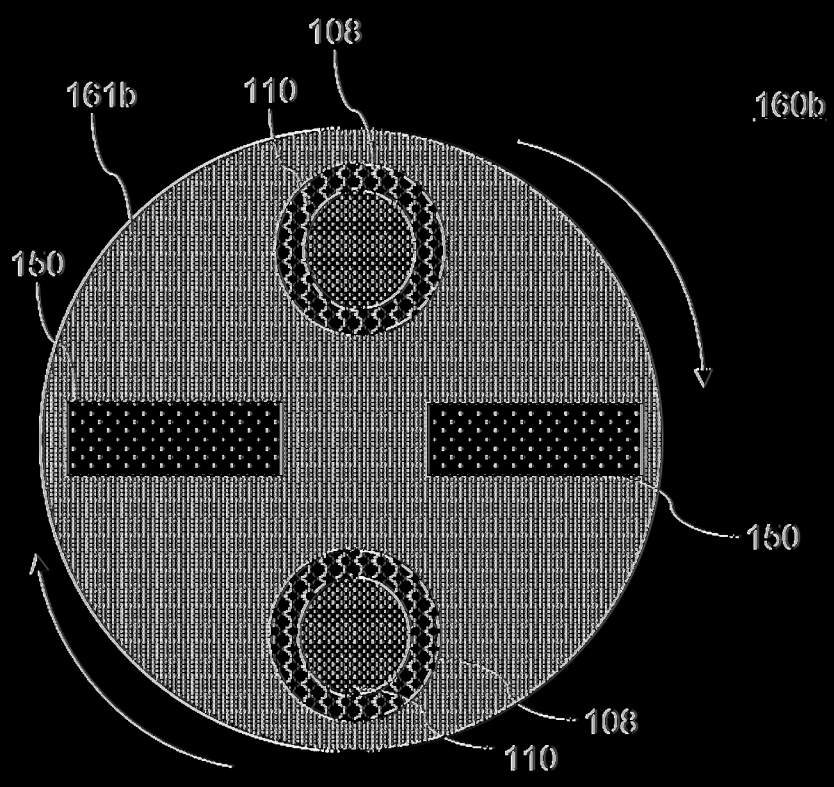


(圖6)

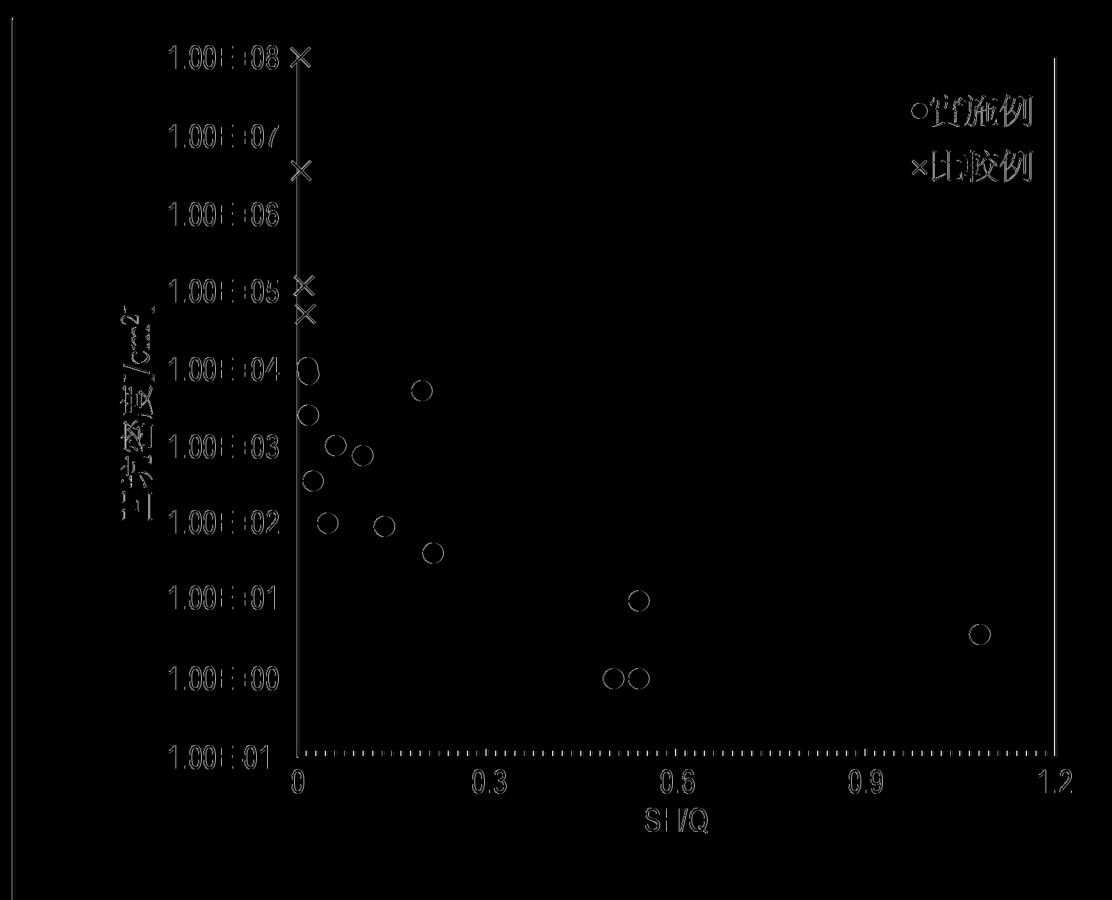




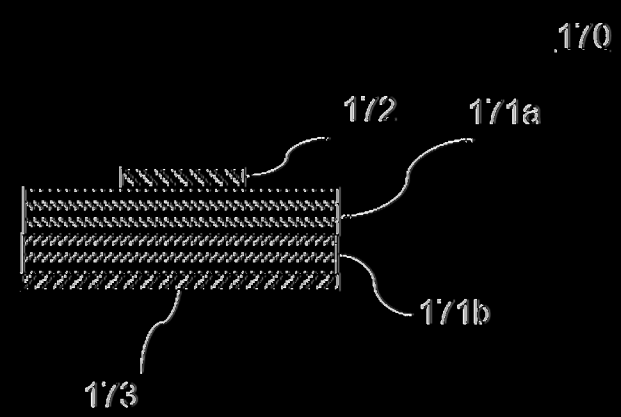
(圖10)



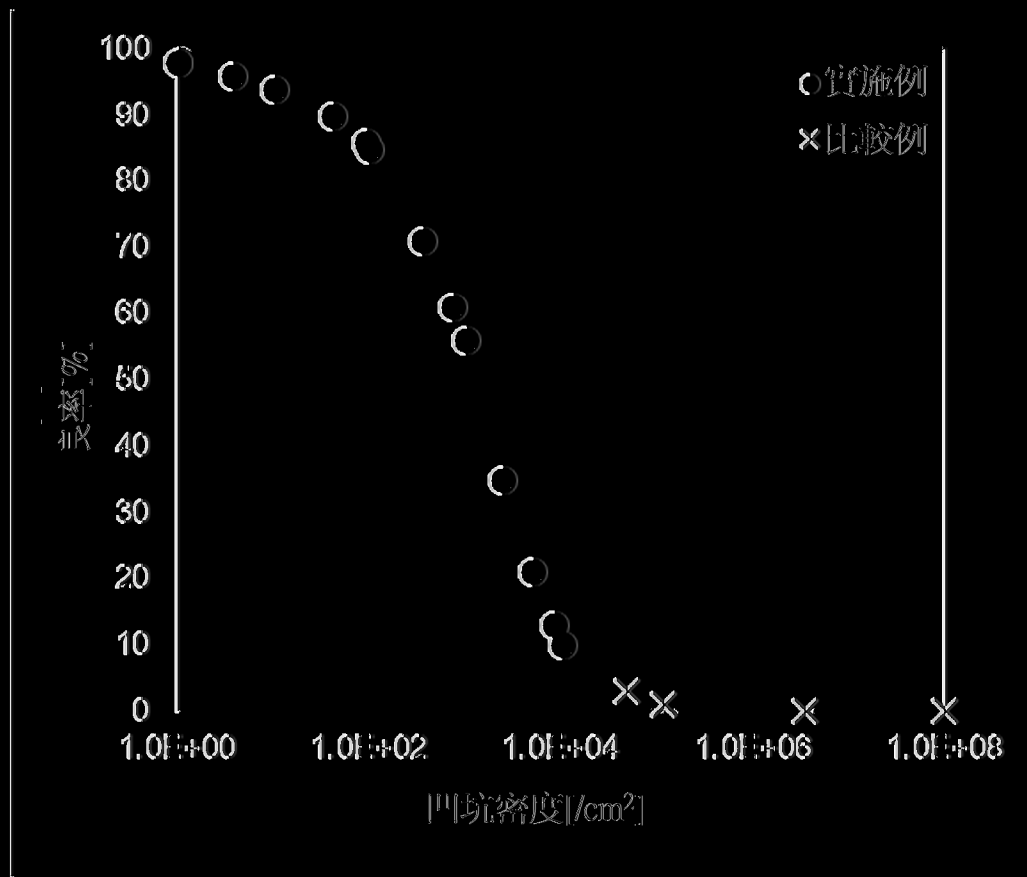
(圖11)



(圖12)



(圖13)



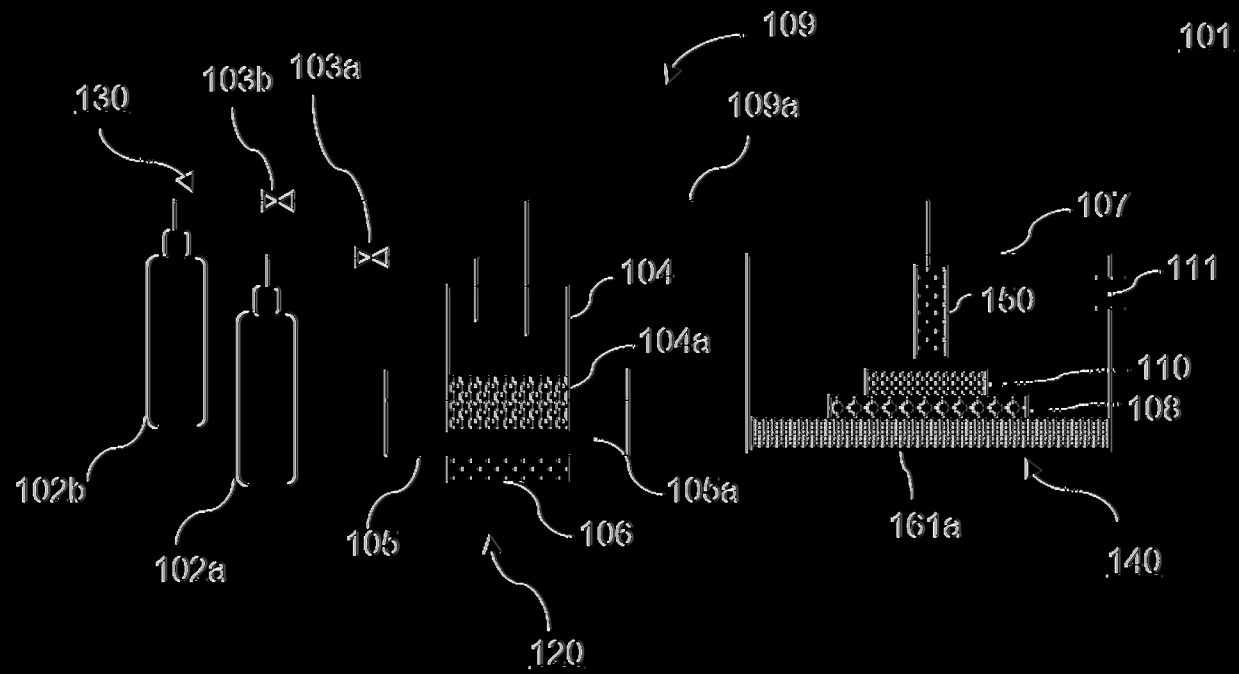
(圖14)



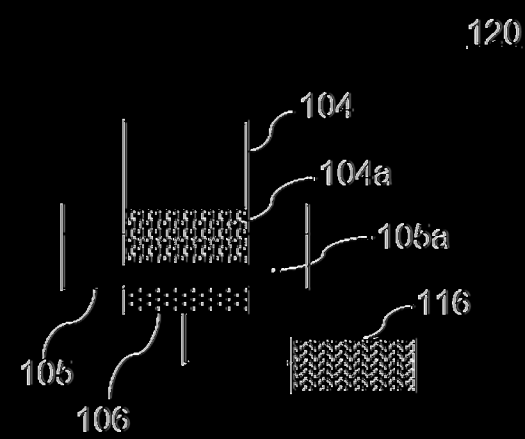
[(圖15)]



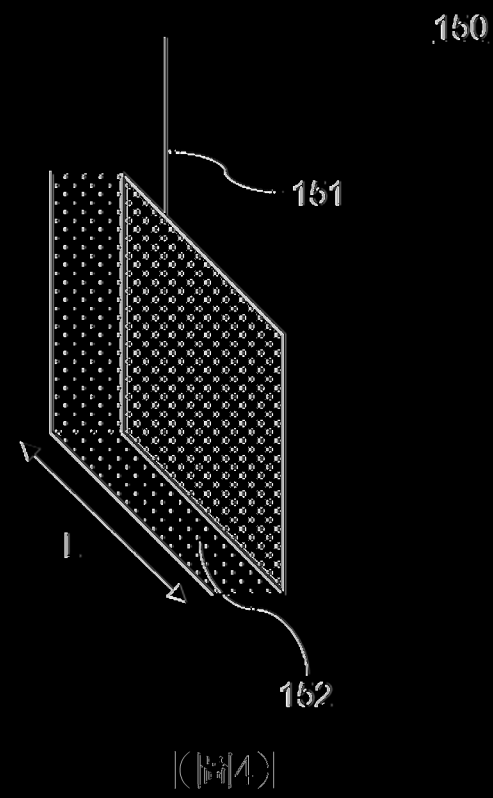
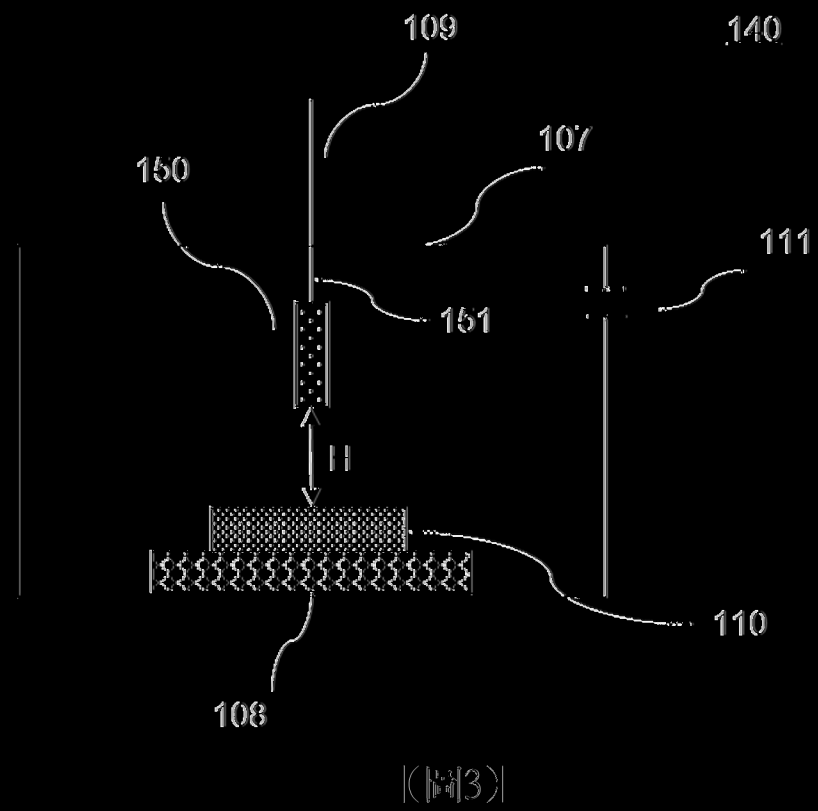
[(圖16)]

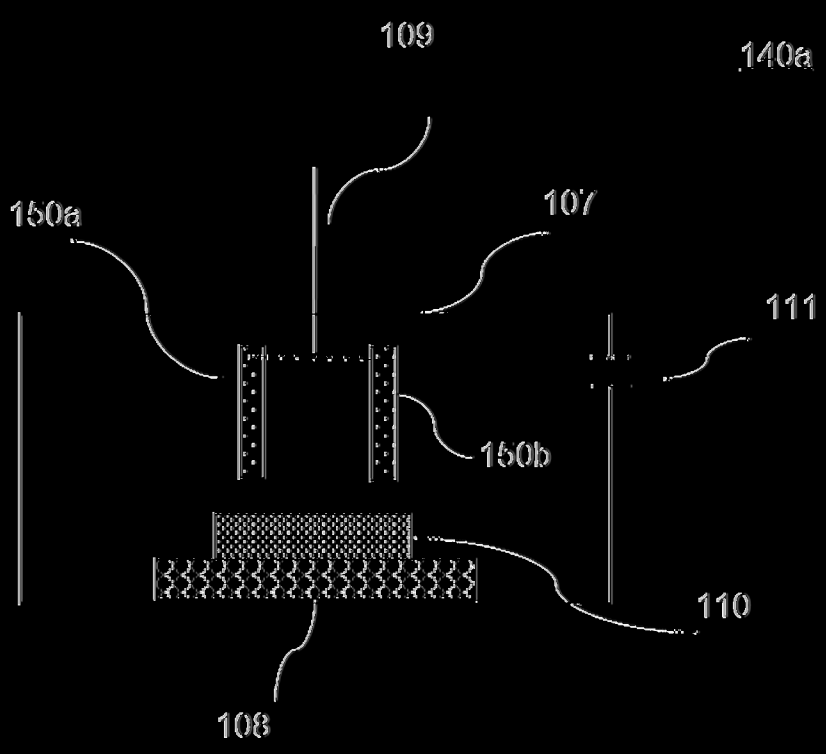


|(圖1)|

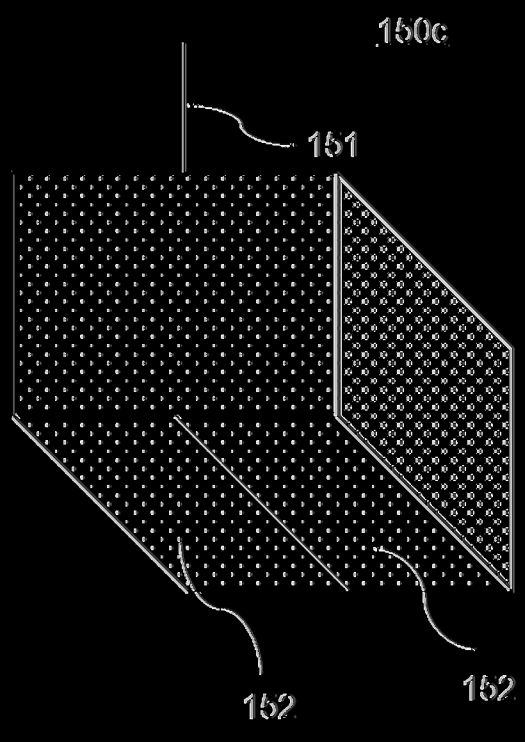


|(圖2)|

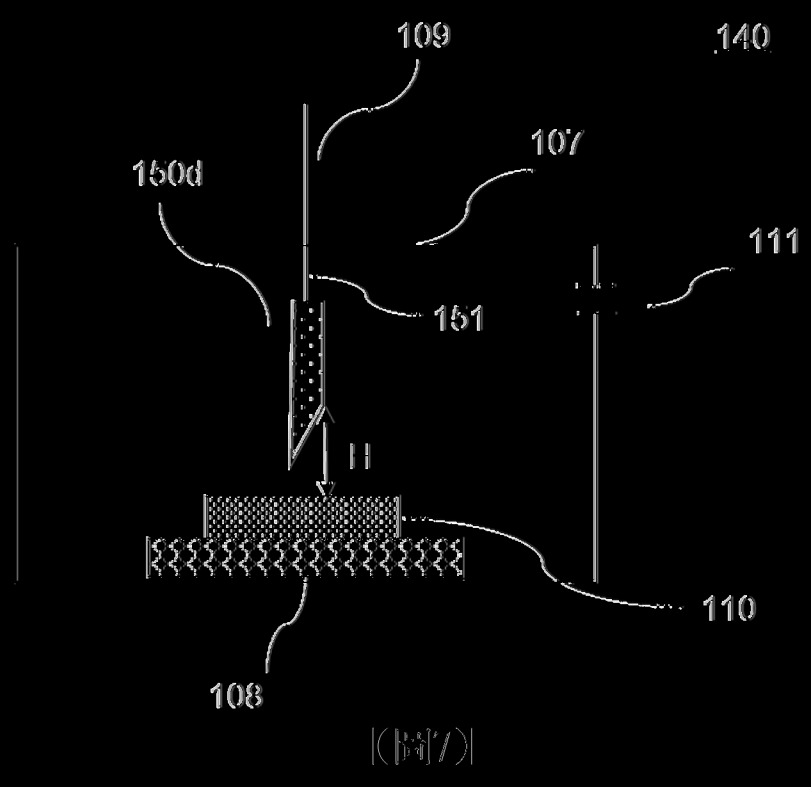




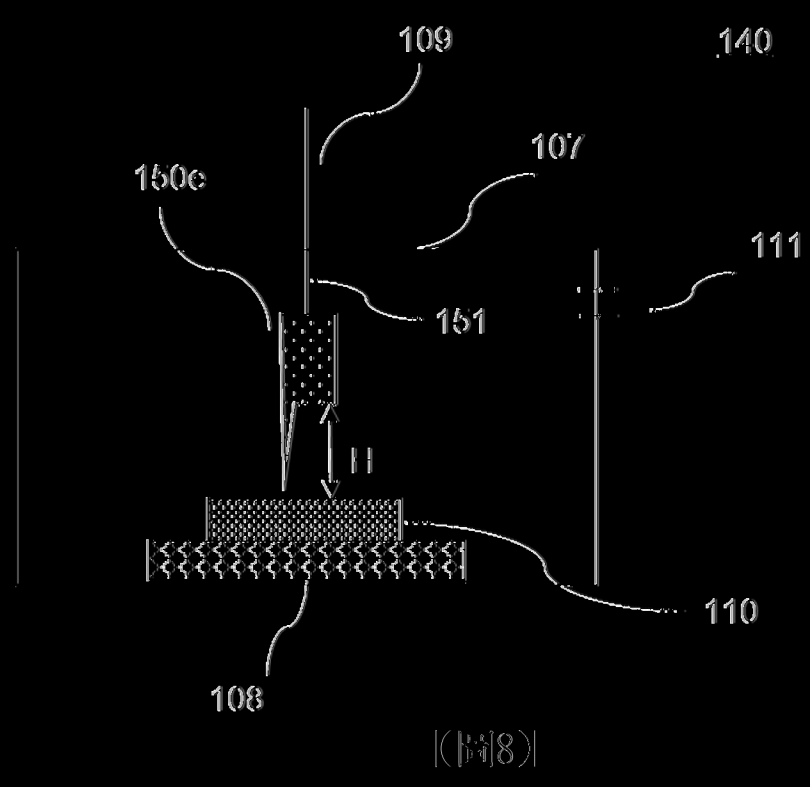
(圖5)



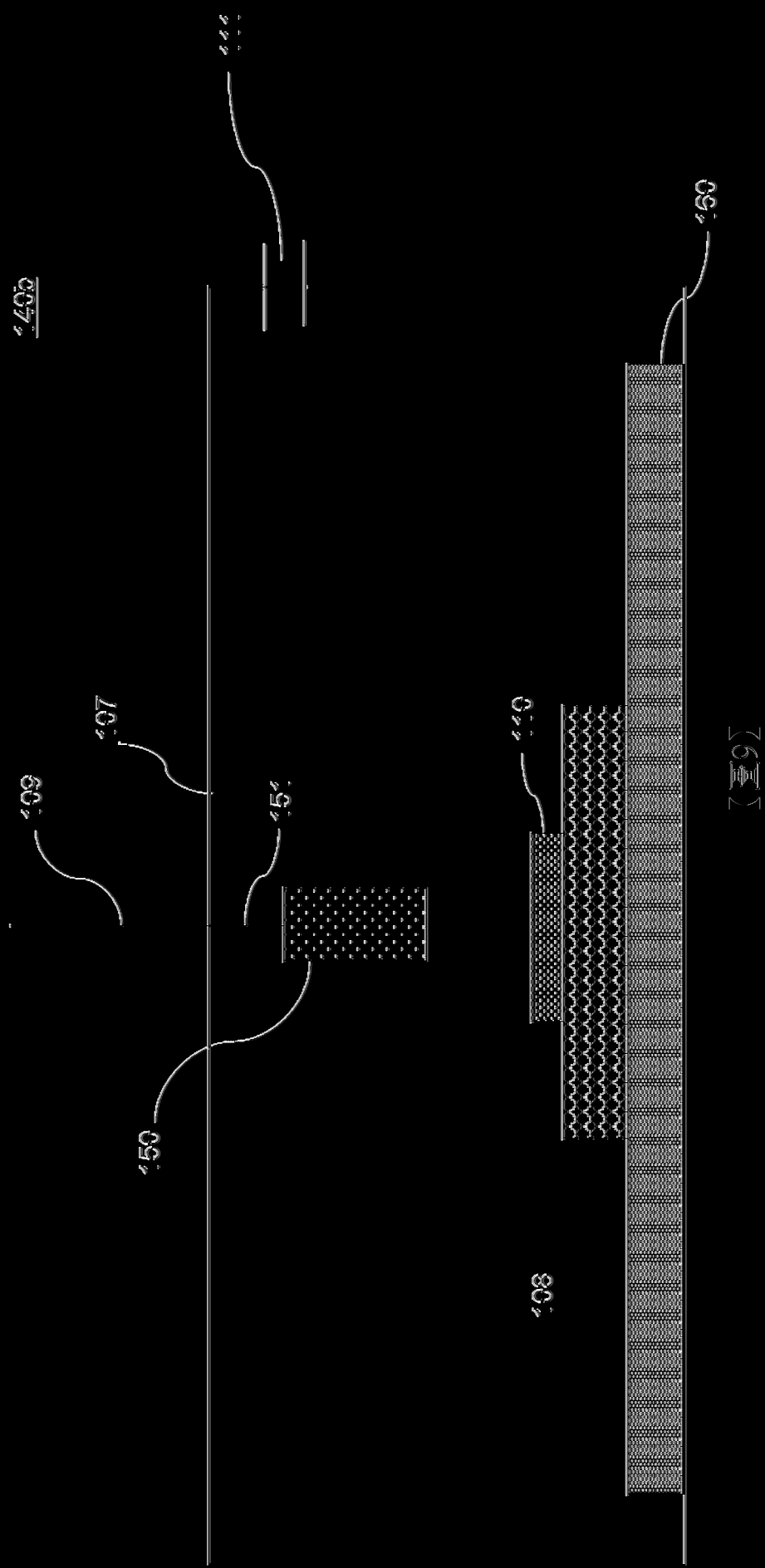
(圖6)

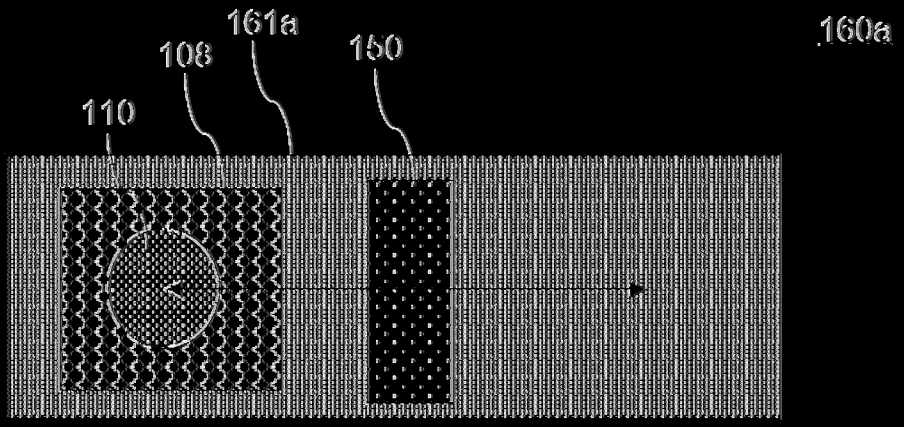


〔圖7〕

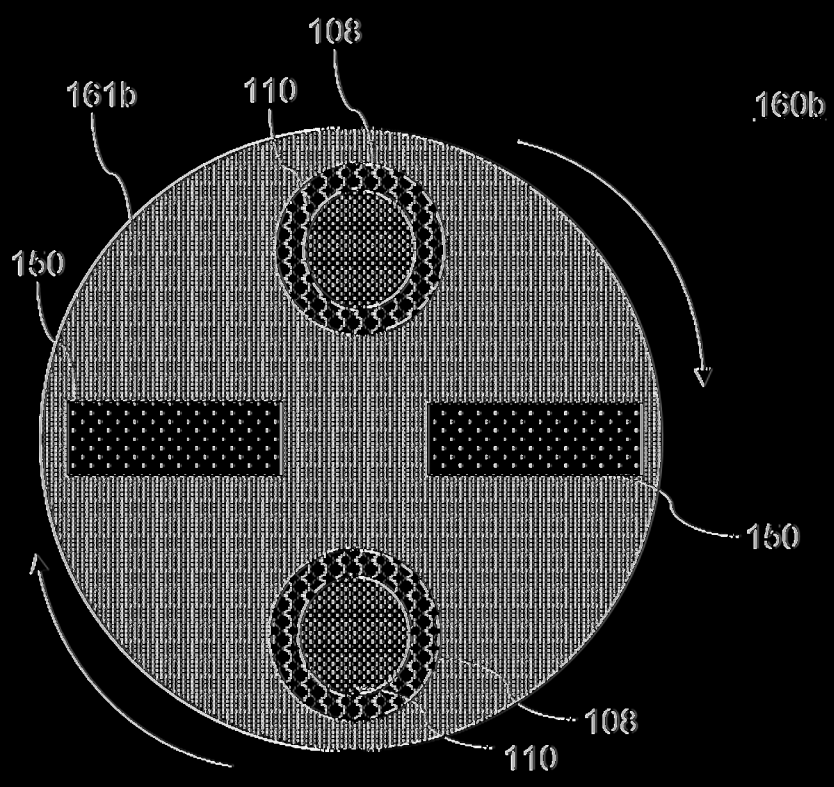


〔圖8〕

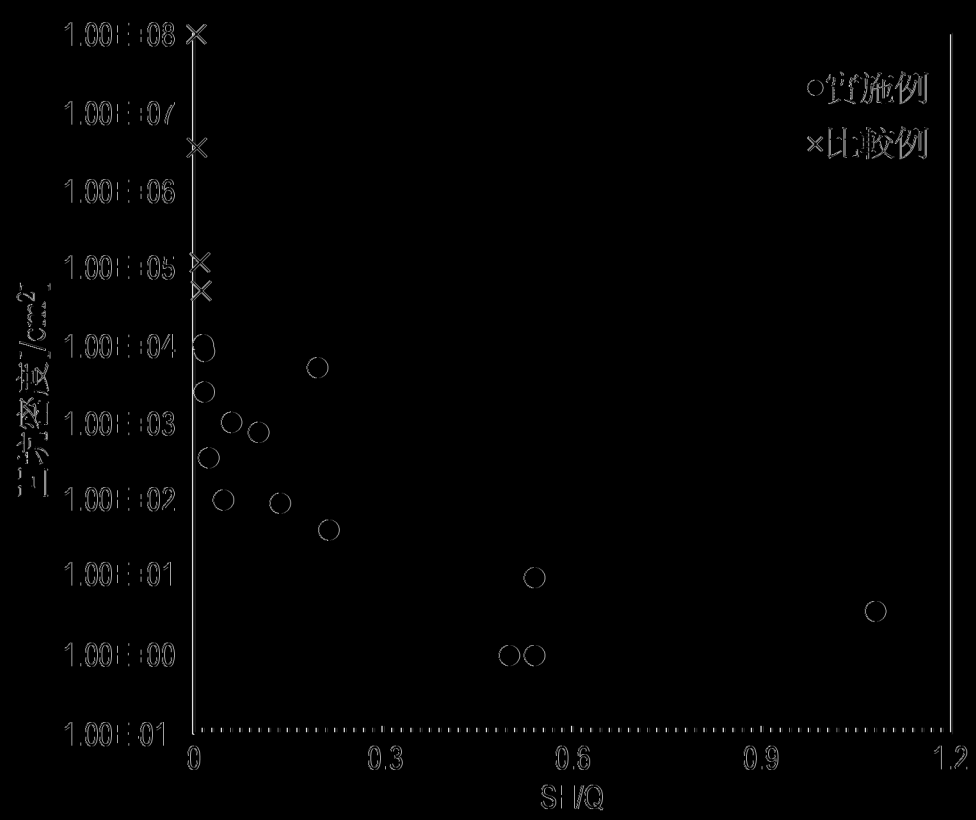




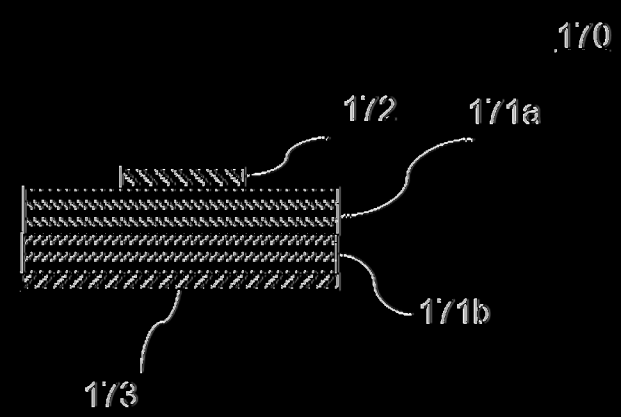
[(圖10)]



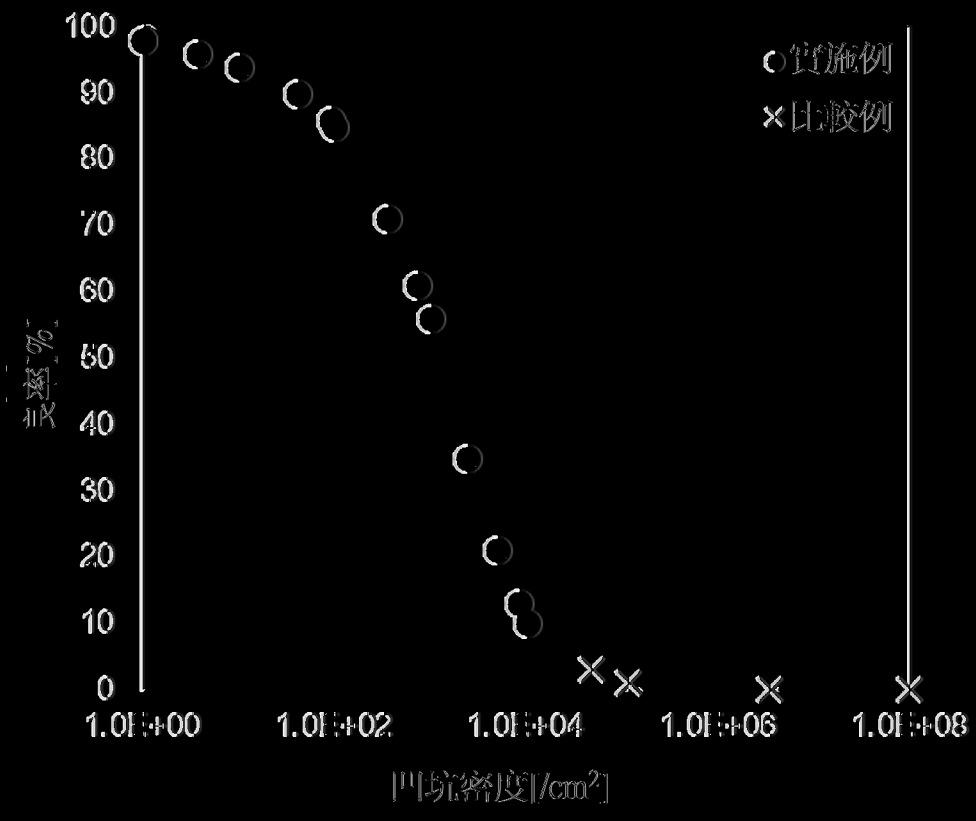
[(圖11)]



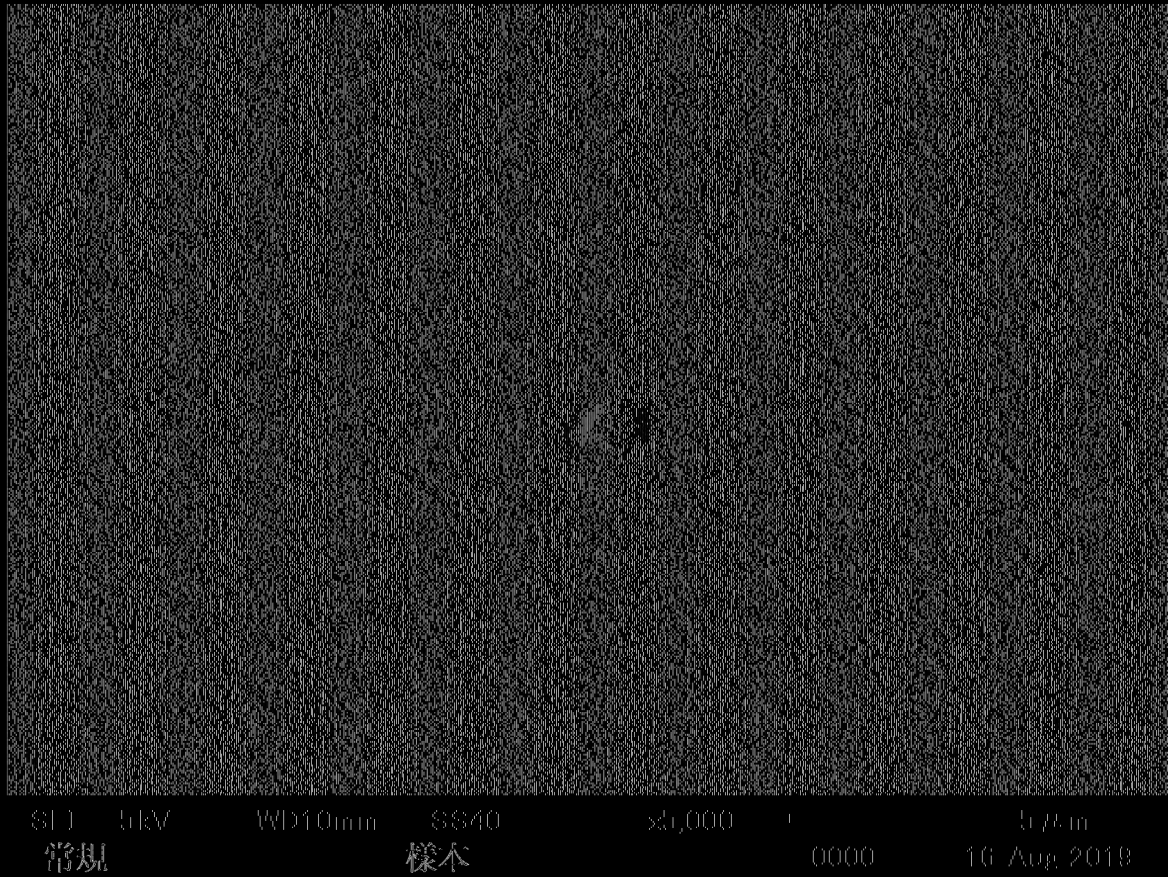
(圖12)



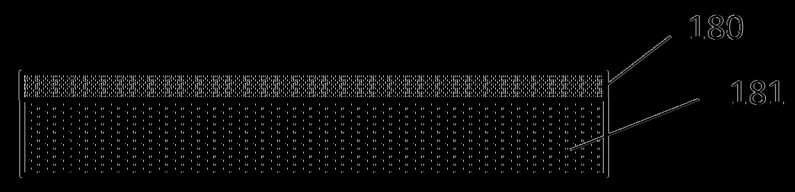
(圖13)



(圖14)



[(圖15)]



[(圖16)]