



(21)申請案號：111126451

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C23C16/44 (2006.01)

C23C16/448 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/46 (2006.01)

H01L21/02 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/07

日本

2021-165618

(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

日商信越工程股份有限公司(日本) SHIN-ETSU ENGINEERING CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：橋上洋 HASHIGAMI, HIROSHI (JP)；小嶋宗之 KOJIMA, MUNHEYUKI (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：3 共 32 頁

(54)名稱

成膜裝置及使用此成膜裝置的結晶性半導體膜的成膜方法

(57)摘要

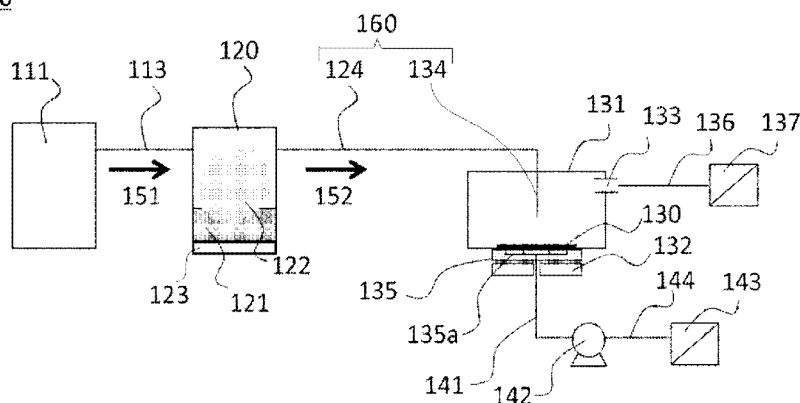
本發明為一種成膜裝置，其特徵在於具備：霧化手段，其使原料溶液霧化來使原料薄霧產生；載氣供給手段，其運送前述原料薄霧；薄霧供給手段，其將前述原料薄霧與前述載氣混合而成的混合氣體供給至基體表面；載台，其將前述基體載置；加熱手段，其將前述基體加熱；及排氣手段，其已直接或間接地管線連接在前述載台。藉此，提供一種成膜裝置及結晶性半導體膜的成膜方法，該等能夠以安定且高生產性來將結晶定向性良好的結晶性半導體膜成膜。

無

指定代表圖：

第 1 圖

100



符號簡單說明：

100:成膜裝置

111:載氣供給手段

113,124,136,141,144:
管線

120:原料容器

121:原料溶液

122:原料薄霧

123:霧化手段

130:基體

131:成膜室

132:加熱手段

133:排氣口

- 134:供給管
- 135:載台
- 135a:吸附孔
- 137,143:除害手段
- 142:排氣手段
- 151:載氣
- 152:混合氣體
- 160:薄霧供給手段

【發明摘要】

【中文發明名稱】成膜裝置及使用此成膜裝置的結晶性半導體膜的成膜方法

【英文發明名稱】無

【中文】

本發明為一種成膜裝置，其特徵在於具備：霧化手段，其使原料溶液霧化來使原料薄霧產生；載氣供給手段，其運送前述原料薄霧；薄霧供給手段，其將前述原料薄霧與前述載氣混合而成的混合氣體供給至基體表面；載台，其將前述基體載置；加熱手段，其將前述基體加熱；及排氣手段，其已直接或間接地管線連接在前述載台。藉此，提供一種成膜裝置及結晶性半導體膜的成膜方法，該等能夠以安定且高生產性來將結晶定向性良好的結晶性半導體膜成膜。

【英文】

無

【指定代表圖】第（ 1 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1 0 0：成膜裝置

1 1 1：載氣供給手段

1 1 3，1 2 4，1 3 6，1 4 1，1 4 4：管線

1 2 0 : 原 料 容 器
1 2 1 : 原 料 溶 液
1 2 2 : 原 料 薄 霧
1 2 3 : 霧 化 手 段
1 3 0 : 基 體
1 3 1 : 成 膜 室
1 3 2 : 加 熱 手 段
1 3 3 : 排 氣 口
1 3 4 : 供 給 管
1 3 5 : 載 台
1 3 5 a : 吸 附 孔
1 3 7 , 1 4 3 : 除 害 手 段
1 4 2 : 排 氣 手 段
1 5 1 : 載 氣
1 5 2 : 混 合 氣 體
1 6 0 : 薄 霧 供 給 手 段

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】成膜裝置及使用此成膜裝置的結晶性半導體膜的成膜方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明是有關一種成膜裝置及使用此成膜裝置的結晶性半導體膜的成膜方法。

【先前技術】

【0002】 能夠在低溫且大氣環境中於基體上形成各種薄膜的方法已知有霧化化學氣相沉積法(Mist Chemical Vapor Deposition: Mist CVD, 以下也稱為「霧化CVD法」)。其中, 已在能夠形成對電子元件用途有用的結晶性半導體薄膜這樣的點上受到矚目。專利文獻1中記載有一種方法, 其使乙醯丙酮鎵錯合物溶於鹽酸與水的混合液中而獲得原料溶液後使該原料溶液薄霧化後, 供給至設置於反應器內所設置的狹窄空間(微細通道)的藍寶石基板, 而在保持在 $350^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的該基板上形成 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜。專利文獻2中記載有一例, 其在溴化鎵的水溶液中加入氫溴酸而獲得原料溶液後使該原料溶液薄霧化後, 在加熱板上供給至保持在 550°C 的藍寶石基板而形成 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜。此外, 專利文獻3中記載有一種方法, 其使用氯化鎵

與氟化銨已溶解的水溶液來作為原料，在加熱至750℃的β-Ga₂O₃膜基板進行磊晶成長。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0003】

專利文獻1：日本特開2013-028480號公報

專利文獻2：日本特開2020-107636號公報

專利文獻3：日本特開2020-188170號公報

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決的問題]

如上所述，藉由霧化CVD來進行的結晶薄膜成長的特徵在於下述點：將原料作為液滴來供給至保持在高溫的基體。然而，液滴供給至加熱後的基體，而在基體的厚度方向會產生大的溫度梯度。因此有下述這樣的問題：基體的直徑增加，伴隨此而頻繁發生基體的翹曲和龜裂，而生產性顯著惡化。因此，一般而言是採取減少薄霧供給量和載氣流量等來減緩溫度梯度的方法，但膜的成長速度會因此降低，故難以改善生產性。

【0005】 本發明是為了解決上述問題而完成，目的在於提供一種成膜裝置及結晶性半導體膜的成膜方法，該等能夠以安定且高生產性來將結晶定向性良好的結晶性半導體膜成膜。

[解決問題的技術手段]

【0006】 為了解決上述所欲解決的問題，本發明中提供一種成膜裝置，其具備：

霧化手段，其使原料溶液霧化來使原料薄霧 (m i s t) 產生；

載氣供給手段，其運送前述原料薄霧；

薄霧供給手段，其將前述原料薄霧與前述載氣混合而成的混合氣體供給至基體表面；

載台 (s t a g e)，其將前述基體載置；

加熱手段，其將前述基體加熱；及

排氣手段，其已直接或間接地管線連接在前述載台。

【0007】 如果為這樣的成膜裝置，則能夠安定地將基體保持，故能夠設為一種成膜裝置，其能夠以安定且高生產性來將結晶定向性良好的結晶性半導體膜成膜。

【0008】 此時，較佳是：用以將前述排氣手段與前述載台直接或間接地前述管線連接的管線是由下述之中的任一種或此等的組合所構成：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、胺酯 (u r e t h a n e) 樹脂、氟樹脂、丙烯酸腈丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、耐綸、縮醛樹脂、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚烯烴、聚苯硫醚、聚砒、聚醚砒、聚芳酯、聚醚醚酮、天然橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯橡膠、s u t y l 橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁腈橡膠、丙烯酸系橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡

膠、氟橡膠、鈉玻璃、硼矽酸玻璃、石英玻璃、碳化矽、氮化鋁、氧化鋁、鎳合金、不鏽鋼。

【0009】 如果為這樣的成膜裝置，則能夠設為對於反應性高的原料和氣體而言為堅固的裝置，而能夠設為能夠容易安定地成膜而生產性高的裝置。

【0010】 此時，較佳是：進一步具備：除害手段，其已管線連接在前述排氣手段。

【0011】 如果為這樣的成膜裝置，則能夠將排氣中所含的有害物質去除，故能夠安定地維持管線內的真空度。

【0012】 此時，較佳是：用以將前述除害手段與前述排氣手段前述管線連接的管線是由下述之中的任一種或此等的組合所構成：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、胺酯樹脂、氟樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、耐綸、縮醛樹脂、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚烯烴、聚苯硫醚、聚砵、聚醚砵、聚芳酯、聚醚醚酮、天然橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯橡膠、styrene橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁腈橡膠、丙烯酸系橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡膠、氟橡膠、鈉玻璃、硼矽酸玻璃、石英玻璃、碳化矽、氮化鋁、氧化鋁、鎳合金、不鏽鋼。

【0013】 如果為這樣的成膜裝置，則能夠設為對於反應性高的原料和氣體而言為更堅固的裝置，而能夠設為能夠更容易安定地成膜而生產性高的裝置。

【0014】 此外，此時，較佳是：前述排氣手段的接氣部是由下述之中的任一種或此等的組合所構成：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、胺酯樹脂、氟樹脂、丙烯酸丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、耐綸、縮醛樹脂、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚烯烴、聚苯硫醚、聚砵、聚醚砵、聚芳酯、聚醚醚酮、天然橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯橡膠、s u t y l 橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁腈橡膠、丙烯酸系橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡膠、氟橡膠、鈉玻璃、硼矽酸玻璃、石英玻璃、碳化矽、氮化鋁、氧化鋁、鎳合金、不鏽鋼。

【0015】 如果為這樣的成膜裝置，則能夠安定地將基體固定，故能夠設為能夠更安定地成膜而生產性高的裝置。

【0016】 此時，較佳是：在用以將前述排氣手段與前述載台直接或間接地前述管線連接的管線進一步具備：冷卻手段，其將該管線冷卻。

【0017】 如果為這樣的成膜裝置，則能夠提高裝置構成及製程條件的自由度，故能夠設為能夠安定地將更高品質的結晶性半導體膜成膜的裝置。

【0018】 此外，本發明提供一種結晶性半導體膜的成膜方法，其特徵在於：使用上述成膜裝置，並且，包括：

將前述基體載置於前述載台的步驟；

藉由前述排氣手段來將前述基體真空吸附藉此固定在前述載台的步驟；

將前述基體加熱的步驟；

使前述原料溶液霧化的步驟；

使已前述霧化的原料溶液與前述載氣混合而形成前述混合氣體的步驟；及

將前述混合氣體供給至前述基體來在前述基體上進行成膜的步驟。

【0019】 如果為這樣的成膜方法，則能夠以安定且高生產性來將結晶定向性良好的結晶性半導體膜成膜。

【0020】 此時，較佳是：進一步將前述原料溶液的 pH 設為 0.4 以上且 4.0 以下。

【0021】 如果為這樣的結晶性半導體膜的成膜方法，則金屬元素的脫離不會佔優勢，而不會阻礙膜成長，並且金屬的氫氧化物析出不會顯著，而起因於該析出物的缺陷不會導入至成長膜中，而膜的品質不會降低。

【0022】 此時，較佳是：使用主表面積為 15 cm^2 以上之物來作為前述基體。

【0023】 像這樣進行，即能夠以更高生產性來將結晶定向性良好的結晶性半導體膜成膜。

【0024】 此時，較佳是：在固定在前述載台的步驟中，將前述管線內的真空度設為 80 kPa 以下。

【0025】 如果為這樣的結晶性半導體膜的成膜方法，則能夠充分抑制起因於在基體所產生的熱壓力的翹曲，而基體不會龜裂。

[功效]

【0026】 根據本發明，能夠獲得一種成膜裝置，其能夠安定地將大面積且結晶定向性優異的結晶性半導體膜成膜而生產性高。此外，根據本發明，能夠以安定且高生產性來將大面積且結晶定向性優異的結晶性半導體膜成膜。

【圖式簡單說明】

【0027】

第1圖為顯示本發明的成膜裝置的一形態的概略圖。

第2圖為顯示本發明的基體保持手段的一形態的概略圖。

第3圖為顯示本發明的基體保持手段的另一形態的概略圖。

【實施方式】

【0028】 如上所述，先前一直尋求開發一種成膜裝置，其能夠以安定且高生產性來將結晶定向性良好的結晶性半導體膜成膜。

【0029】 本發明人等針對上述所欲解決的問題而反覆致力進行研究後，結果發現下述事實而完成本發明：如果具備排氣手段，該排氣手段已直接或間接地管線連接在載台，該載台將基體載置，則會成為一種成膜裝置，其能夠以安定且高生產性來將結晶定向性良好的結晶性半導體膜成膜。

【0030】 也就是說，本發明為一種成膜裝置，其具備：

霧化手段，其使原料溶液霧化來使原料薄霧產生；

載氣供給手段，其運送前述原料薄霧；

薄霧供給手段，其將前述原料薄霧與前述載氣混合而成的混合氣體供給至基體表面；

載台，其將前述基體載置；

加熱手段，其將前述基體加熱；及

排氣手段，其已直接或間接地管線連接在前述載台。

【0031】 以下一面參照第1圖一面詳細說明本發明，但本發明並不受此所限定。

【0032】 [成膜裝置]

本發明的成膜裝置具備：霧化手段；載氣供給手段；薄霧供給手段；載台，其將基體載置；加熱手段；及排氣手段，其已直接或間接地管線連接在前述載台。以下說明詳細內容。

【0033】 第1圖為說明本發明中合適地使用的成膜裝置的構成的一形態的圖。本發明中合適地使用的成膜裝置100具備：霧化手段123，其使原料溶液121霧化而使原料薄霧122產生且與原料容器120相接；成膜室131，其將原料薄霧122供給至基體130而於基體130上形成膜；除害手段137，其對從已以管線136來連接的成膜室131排出的排氣進行處理；載台135，其將基體130載置；加熱手段132，其將基體130及載台135加熱；泵等排氣手段142，其已直接地管線連接在載台135，該載台135是用

以藉由減壓抽吸(真空吸附)來將基體130固定;及除害手段143,其是對排氣手段142的排氣進行處理。

【0034】 成膜裝置100進一步具備:載氣供給手段111,且載氣供給手段111、原料容器120、及成膜室131已以管線113及管線124來連接在一起。載氣151與原料薄霧122在原料容器120中混合而形成混合氣體152後,藉由薄霧供給手段160來供給至成膜室131。

【0035】 (原料溶液)

原料溶液121只要能夠薄霧化,則無特別限定,能夠使用使金屬以錯合物或鹽的形態來溶解或分散在溶劑中而成之物,該溶劑為水和有機溶劑。

【0036】 此時,宜在前述溶劑中添加鹽酸、氫溴酸、氫碘酸這樣的酸、和氨等鹼來調整該溶劑的pH後再使用。

【0037】 (霧化手段)

原料溶液121的霧化手段123只要能夠使原料溶液121霧化或液滴化,則無特別限定,可為公知的手段,但本發明中,較佳為使用超音波的霧化手段。使用超音波來獲得的薄霧或液滴由於初速度為零而會飄浮在空中,故較佳,例如為一種薄霧,其並非像噴霧這樣噴吹,而是能夠飄浮在空間中作為氣體來運送,故無由撞擊能量所造成的損傷,故非常合適。液滴大小無特別限定,可為數mm左右的液滴,較佳為50 μm 以下,更佳為0.1~10 μm 。

【0038】 (原料容器)

此外，原料容器 120 可因應要成膜的材料等來具備複數台。此外，此時，從複數台原料容器 120 供給至成膜室 131 的混合氣體 152 可分別獨立地供給至成膜室 131，且也可在管線 124 中、或另外設置混合用的容器(未圖示)等來混合。

【0039】原料容器 120 可進一步具備：溫度控制手段(未圖示)，其對原料溶液 121 直接或間接地進行溫度調整。原料溶液 121 的溫度只要為能夠霧化的溫度，則無特別限定，宜較佳為 $10^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，宜更佳是設為 $20^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。像這樣進行，即能夠減緩基體 130 的膜形成面的溫度降低而能夠更良好的成膜。如果為 90°C 以下，則能夠有效抑制原料薄霧 122 的氣化，而能夠安定地維持成膜時的產率，且能夠更安定地抑制膜表面的缺陷的導入。

【0040】原料容器 120 可進一步具備：圖中未顯示的將原料溶液 121 補充的手段。此時，將原料溶液 121 補充的手段可進一步具備：直接或間接地偵測原料溶液 121 的重量或液面的手段。

【0041】(載氣供給手段)

載氣供給手段 111 供給載氣 151。載氣 151 的種類無特別限定，除了氮氣和氬氣這樣的惰性氣體以外，也能夠使用空氣、氧氣、臭氧或氫氣和合成氣體這樣的還原氣體，且也能夠將複數種此等氣體混合使用。載氣的流量只要依基體大小和成膜室的大小來適當設定即可，能夠設為例如： $0.01 \sim 100 \text{ L/分鐘}$ 左右。

【0042】 此外，載氣供給手段111可為空氣壓縮機和各種氣體鋼瓶或氮氣分離機等，並且也能夠具備控制氣體的供給流量的機構。

【0043】 （成膜室）

於成膜室131設置有供給管134，該供給管134與管線124連結且將混合氣體152供給至成膜室131內。供給管134能夠使用例如：石英和玻璃、或樹脂製的管材(tube)等。此外，可於不會對從供給管134供給薄霧造成影響的位置設置排氣的排氣口133。此外，排氣口133可經由管線136來連接在除害手段137。此外，管線136或除害手段137可進一步具備：調節排氣流量和外部氣體導入量的手段。除害手段137只要能夠將排氣中所含的有害物質去除，則無特別限定，能夠廣泛地應用例如：薄霧捕集器(mist trap)、濕式洗滌器、燃燒除害裝置、袋式過濾器這樣的公知的技術。

【0044】 成膜室131的結構和材質等並無特別限定，可使用例如：鋁和不鏽鋼等金屬；和鈉玻璃、硼矽酸玻璃，且當在更高溫進行成膜時，可使用：石英和碳化矽、氧化鋁、氮化鋁。

【0045】 於成膜室131的底部設置有載台135，於載台135載置有基體130。載台135具備加熱手段132，藉由將載台135加熱來將基體130加熱。基體130的加熱是依所使用的原料薄霧122和成膜條件來適當調整。一般能夠設為120～800℃的範圍。

【0046】（薄霧供給手段）

薄霧供給手段160只要將混合氣體152供給至基體130表面，則無特別限定。能夠例如：將管線124與供給管134合併來設為薄霧供給手段160。

【0047】（加熱手段）

加熱手段132能夠應用公知的加熱手段，能夠合適地使用：電阻加熱、電磁感應加熱、或燈加熱等。

【0048】（載台）

載台135的材料只要因應成膜時所使用的原料的酸性和加熱溫度等製程條件來適當選擇即可，特別是宜載台135的表面的至少一部分為鎳合金、石墨、碳化矽、氧化鋁、氮化鋁、石英，當對原料溶液尋求更高的耐蝕性時，更佳為碳化矽、氧化鋁、氮化鋁、石英。再者，所謂鎳合金，是指包含50%以上的鎳的合金。

【0049】 此外，載台135可因應原料溶液的種類和製程條件來設為能夠交換的結構。此時，例如：將載台設為台座與載置於該台座的上板的積層結構，且設為將基體載置於該上板的結構。此時，基體與上板可通過施加在上板的貫穿孔來同時吸附固定在該台座。

【0050】 此外，載台135可進一步具備：將基體運送或旋轉的機構。

【0051】 此外，於載台135的基體載置部形成有將載台135的基體載置面與其背面連接的單一或複數個吸附孔135a，吸附孔135a與排氣手段142與除害手段143已以

管線 1 4 1 及管線 1 4 4 來連接在一起。基體 1 3 0 是藉由排氣手段 1 4 2 來將吸附孔 1 3 5 a 及管線 1 4 1 的內部減壓藉此固定在載台 1 3 5 上。

【0052】 載台 1 3 5 的基體載置面能夠設為適合基體 1 3 0 的形狀的形狀，可為平面，且也可具有彎曲部，且也可呈現凹凸形狀。

【0053】 (管線)

管線 1 1 3 、 1 2 4 只要對原料溶液 1 2 1 和成膜室 1 3 1 內外的溫度等具有充分的安定性，則無特別限定，除了石英以外，還能夠廣泛地使用：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、矽樹脂、胺酯樹脂、氟樹脂等這樣的一般的樹脂製的管線。

【0054】 此外，雖圖中未顯示，但也能夠從載氣供給手段 1 1 1 將不經由原料容器 1 2 0 的管線另外連接在管線 1 2 4 ，而進一步將稀釋氣體添加在混合氣體 1 5 2 中，而調節原料薄霧 1 2 2 與載氣 1 5 1 的比例。稀釋氣體的流量只要適當設定即可，能夠設為例如：載氣的 0.1 ~ 20 倍 / 分鐘。稀釋氣體宜例如供給至原料容器 1 2 0 的下游測。稀釋氣體可使用與載氣 1 5 1 相同的氣體，且也可使用不同的氣體。

【0055】 管線 1 4 1 、 1 4 4 是依原料溶液 1 2 1 的種類和載台 1 3 5 的使用溫度來適當選擇，較佳是：至少一部分是由下述之中的任一種或此等的組合所構成：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、胺酯樹脂、氟樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、耐綸、縮醛樹脂、聚碳酸酯、聚苯

醚、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚烯烴、聚苯硫醚、聚砜、聚醚砜、聚芳酯、聚醚醚酮、天然橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯橡膠、s u t y l 橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁腈橡膠、丙烯酸系橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡膠、氟橡膠、鈉玻璃、硼矽酸玻璃、石英玻璃、碳化矽、氮化鋁、氧化鋁、鎳合金、不鏽鋼。像這樣進行，而即使將反應性高的原料溶液用於成膜，管線也不會受到損傷，故能夠持續安定地將基體固定。

【0056】 此外，當載台 135 成為 300℃ 以上的高溫時，較佳是：至少於管線 141 的與載台 135 的連接部分使用石英玻璃、氧化鋁、碳化矽、氮化鋁、鎳合金、不鏽鋼這樣的耐熱材料。像這樣進行，即能夠將載台 135 與管線 141 隔熱、或將來自載台 135 的熱散熱，故能夠提高能夠使用的管線材料的自由度，而能夠設計更多種的裝置。

【0057】（冷卻手段）

當更積極地促進管線 141 的散熱時，可像第 2 圖顯示的這樣，於將載台 135 與排氣手段 142 連接的管線 241 的任意位置具備冷卻手段 238。冷卻手段 238 能夠廣泛地應用公知的冷卻方法，可為空氣冷卻，且也可為水冷。此外，可併用金屬塊和散熱鰭片，且也可調整以上述耐熱材料來構成的管線 241 的長度和形狀來促進散熱。

【0058】（排氣手段）

排氣手段 142 能夠合適地使用噴射器或真空泵。此外，排氣手段 142 的接氣部宜由下述之中的任一種或此等

的組合所構成：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、胺酯樹脂、氟樹脂、丙烯酸丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、耐綸、縮醛樹脂、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚烯烴、聚苯硫醚、聚砵、聚醚砵、聚芳酯、聚醚醚酮、天然橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯橡膠、s u t y l 橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁腈橡膠、丙烯酸系橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡膠、氟橡膠、鈉玻璃、硼矽酸玻璃、石英玻璃、碳化矽、氮化鋁、氧化鋁、鎳合金、不鏽鋼。像這樣進行，而即使將反應性高的原料溶液用於成膜，機器也不會受到損傷，故能夠持續安定地將基體固定。

【0059】 此外，由排氣手段142所產生的極限真空度只要在能夠安定地將基體130固定的範圍內，則無特別限定，為了更安定地將基體130保持，較佳為80 kPa以下，更佳為40 kPa以下。此外，為了監視極限真空度，而管線141、242可具備圖中未顯示的壓力計。此外，此時，該壓力計可為能夠將因應量測值的訊號輸出至外部計器之物。

【0060】（除害手段）

如上所述，較佳是具備：除害手段143，其已管線連接在前述排氣手段。此時，除害手段143只要能夠將從載台135抽吸出的排氣中所含的有害物質去除，則無特別限定，能夠廣泛地應用例如：薄霧捕集器、濕式洗滌器、燃

燒除害裝置、袋式過濾器這樣的公知的技術。藉此，能夠將排氣中所含的有害物質去除，故能夠安定地維持管線內的真空度。

【0061】 再者，雖第1圖的成膜裝置100顯示分別具備除害手段137、143的形態，但本發明不限於此，除害手段137、143也能夠設為以同一手段來一次全部地進行處理的形態。

【0062】 此外，雖在第1、2圖中顯示除害手段143對來自排氣手段142的排氣進行處理的形態的例子，但本發明不限於此，也可像第3圖顯示的這樣設為下述形態：以管線341a及管線341b(管線341)來將除害手段143設置於載台135與排氣手段142之間而排氣手段將在除害手段143中進行處理後的氣體抽吸。

【0063】 [結晶性半導體膜的成膜方法]

此外，本發明中提供一種結晶性半導體膜的成膜方法，其使用成膜裝置，並且，包括：將前述基體載置於前述載台的步驟；藉由前述排氣手段來將前述基體真空吸附藉此固定在前述載台的步驟；將前述基體加熱的步驟；使前述原料溶液霧化的步驟；使已前述霧化的原料溶液與前述載氣混合而形成前述混合氣體的步驟；及將前述混合氣體供給至前述基體來在前述基體上進行成膜的步驟。也就是說，為一種結晶性半導體膜的成膜方法，其特徵在於：使用本發明的上述成膜裝置，並且，使原料溶液薄霧化

後，將已薄霧化的原料溶液(原料薄霧)供給至吸附固定在前述成膜裝置的載台的基體來在前述基體上進行成膜。

【0064】 基體 130 只要能夠支撐所形成的結晶性半導體膜，則無特別限定。本發明中，基體 130 的形狀宜為平板和圓板等板狀，但不限於此，也能夠設為：棒狀、圓柱狀、角柱狀、筒狀、環狀等。基體 130 的材料也無特別限定，可為公知的材料，可為有機化合物，且也可為無機化合物。可舉例如：聚砒、聚醚砒、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、氟樹脂、鐵和鋁、不鏽鋼、金等金屬；和石英、玻璃、碳酸鈣、氧化鎵、 ZnO 等，特佳為單晶，如果使用 GaN 、 SiC 、鉍酸鋰、鉍酸鋰、矽、藍寶石、 α 型氧化鎵的單晶，則容易獲得結晶定向性更良好的結晶性半導體膜，故較佳。

【0065】 此外，能夠合適地使用結晶性半導體膜形成面的面積(主表面積)較佳為 15 cm^2 以上、更佳為 20 cm^2 以上的基體，並且也能夠合適地使用厚度較佳為 $50\sim5000\text{ }\mu\text{m}$ 、更佳為 $100\sim2000\text{ }\mu\text{m}$ 的基體。如果厚度為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上，則容易支撐結晶性半導體膜，如果為 $5000\text{ }\mu\text{m}$ 以下，則由原料薄霧所造成的基體表面的溫度降低不會顯著，而結晶性半導體膜的結晶定向性不會降低。此外，如果主表面積為 15 cm^2 以上，則能夠以更高生產性來將結晶定向性良好的結晶性半導體膜成膜。主表面積的上限值無特別限定，能夠設為例如 700 cm^2 以下。

【0066】 在將基體載置於載台的步驟中，將基體載置於載台的方法無特別限定，能夠使用公知的方法。

【0067】 在將基體 130 吸附固定的步驟中，將基體 130 載置於載台 135 的基體載置面，並藉由排氣手段 142 來於已被基體 130 所塞住的吸附孔 135 a 形成真空，藉此將基體 130 固定在載台 135。此時，真空度是因應成膜條件和基體的特性來適當調整，一般宜設為 80 kPa 以下、更佳為 40 kPa 以下。如果為 80 kPa 以下，則能夠充分抑制起因於在基體 130 所產生的熱壓力的翹曲，而基體不會龜裂。真空度的下限值無特別限定，能夠設為例如 5 kPa 以上。

【0068】 在將前述基體加熱的步驟中，加熱方法無特別限定，能夠使用公知的方法，更佳是將前述載台加熱。此外，加熱溫度無特別限定。

【0069】 在使原料溶液霧化的步驟中，使原料溶液霧化的方法無特別限定，能夠使用公知的方法，宜較佳是使用超音波。

【0070】 原料溶液能夠使用使金屬以錯合物或鹽的形態來溶解或分散在有機溶劑或水中而成之物。此時，宜在前述有機溶劑和水等溶劑中添加鹽酸、氫溴酸、氫碘酸這樣的酸、和氨等鹼來調整該溶劑的 pH 後再使用。此時，宜較佳是將原料溶液的 pH 設為 0.4 ~ 4.0、更佳為 0.8 ~ 2.0。如果 pH 為 0.4 以上，則金屬元素的脫離不會佔優勢，而不會阻礙膜成長，並且如果為 4.0 以下，則金屬的氫氧化物

析出不會顯著，而起因於該析出物的缺陷不會導入至成長膜中，而膜的品質不會降低。

【0071】 鹽的形態可舉例如：氯化金屬鹽、溴化金屬鹽、碘化金屬鹽這樣的鹵化鹽。此外，也能夠使用使上述金屬溶於鹽酸、氫溴酸、氫碘酸這樣的鹵化氫等中而成的鹽溶液。錯合物的形態可舉例如：乙醯丙酮錯合物、羰基錯合物、胺錯合物、氫化物錯合物等。此外，也能夠藉由在上述鹽溶液中混合乙醯丙酮來形成乙醯丙酮錯合物。

【0072】 原料溶液中的金屬的含量無特別限定，能夠因應目的來適當設定。宜較佳為 0.001 mol/L 以上且 2 mol/L 以下、更佳為 0.01 mol/L 以上且 0.7 mol/L 以下。

【0073】 此外，原料溶液中可含有摻雜劑。例如當摻雜在氧化鎵膜中時，摻雜劑能夠使用：錫、矽、鍺、鈦、鋯、釩或鈮等 n 型摻雜劑；和或銅、銀、鈷、銻、銨、鎂、鎳等 p 型摻雜劑等。

【0074】 在將已前述霧化的原料溶液與載氣混合而形成混合氣體의 步驟中，將已霧化的原料溶液與載氣混合而形成混合氣體的方法無特別限定，能夠使用公知的方法。載氣的種類無特別限定，除了氮氣和氬氣這樣的惰性氣體以外，也能夠使用空氣、氧氣、臭氧或氫氣和合成氣體這樣的還原氣體，且也能夠將複數種此等氣體混合使用。載氣的流量只要依基體大小和成膜室的大小來適當設定即可，能夠設為例如： $0.01 \sim 100 \text{ L/分鐘}$ 左右。

【0075】 在將前述混合氣體供給至前述基體來進行成膜的步驟中，將混合氣體供給至基體的方法和進行成膜的方法無特別限定，能夠使用公知的方法。

[實施例]

【0076】 以下使用實施例及比較例來具體說明本發明，但本發明並不受此等所限定。

【0077】 (實施例 1)

[裝置]

第 1 圖的成膜裝置中，載氣供給手段 111 使用氮氣鋼瓶，以 PFA (全氟烷氧基烷) 製的管線 113 來將硼矽酸玻璃製的原料容器 120 連接。此外，準備石英製的成膜室 131，以 PFA 製的管線 124 來將石英製的供給管 134 及原料容器 120 連接在原料容器。此外，以氯乙烯製的管線 136 來將成膜室 131 的排氣口 133 連接在洗滌器 (除害手段 137)。載台 135 為碳化矽製，將電阻加熱器設置於載台 135 的下部來作為載台 135 的加熱手段。此外，載台 135 與接氣部以哈氏合金 (Hastelloy) 製的管線 141 來將 PFA 的排氣手段 142 也就是泵 (Rocker 公司製 Chemker 410) 連接，且進一步以 PFA 製的管線 144 來將附有 PFA 膜過濾器的薄霧捕集器連接在泵，來作為泵的排氣的除害手段 143。

【0078】 [基體準備]

將直徑約 10 cm、厚度 0.7 mm 的 c 面藍寶石基體載置於載台並以泵來吸附固定後，使用加熱器來將載台加

熱，並將載台溫度保持在 500°C 。測定此時管線 141 內的壓力後，結果為 28 kPa 。

【0079】 [原料溶液製作]

使乙醯丙酮鎂溶於將鹽酸與純水混合而成的酸溶液中，而準備鎂濃度 0.05 mol/L 的溶液後，設為原料溶液 121。測定此溶液的 pH 後，結果為 0.9 。

【0080】 [原料霧化]

然後，將原料溶液 121 填充在原料容器 120 中，並對原料溶液 121 施加 2.4 MHz 的超音波振動來使其霧化。

【0081】 [成膜]

從氮氣鋼瓶以 5 L/分鐘 來將氮氣導入至原料容器 120 中，並將所產生的混合氣體供給至成膜室 131 而進行成膜。

然後，重複進行相同的順序，而製作合計 10 片的樣品。

藉由使用 XRD (X 射線繞射) (Rigaku SmartLab) 來進行測定，而能夠確認到形成於基體上的膜為 α 相的 Ga_2O_3 。

然後，對於全部樣品進一步測定搖擺曲線，並評估半值寬。

【0082】 (比較例 1)

除了不進行基板的吸附固定以外，其餘與實施例 1 同樣地進行成膜。

然後，重複進行相同的順序，而進行合計10次成膜，但其中4次基體龜裂。

對於未龜裂而殘留的6片，藉由XRD測定，而能夠確認到形成於基體上的膜為 α 相的Ga₂O₃。

然後，對於所製得的6片樣品進一步測定搖擺曲線，並評估半值寬。

【0083】（實施例2）[管線冷卻]

對於第1圖的成膜裝置，將從載台直到泵為止的管線設為第2圖的構成，並將散熱片安裝在哈氏合金製的管線241a，且進一步以PFA製的管線241b來將泵與管線241a連接。

除了上述以外，其餘與實施例1同樣地進行成膜及評估。

【0084】 實施例1、2及比較例1中所得的膜的搖擺曲線半值寬的平均值是如表1所示。實施例中已安定地獲得結晶定向性高的結晶性半導體膜，相對地，比較例的結晶性半導體膜的結晶定向性顯著降低。我們認為主要原因為：比較例中由於未進行基體固定，故基體的加熱不充分，而成膜面的溫度降低。

[表1]

	搖擺曲線半值寬[秒]
實施例1	9.7
實施例2	9.4
比較例1	45.7

【0085】（參考例1）

在純水中僅混合鹽酸而準備 pH 0.9 的鹽酸水溶液。

然後將該鹽酸水溶液填充在實施例 1 中所使用的成膜裝置的原料容器 120 中，並進一步使其霧化。

然後將直徑約 10 cm、厚度 0.7 mm 的藍寶石基板載置於載台 135 並以泵來吸附固定後，使用加熱器來將載台加熱，並將載台溫度保持在 500 °C。

然後，以 5 L/分鐘來將氮氣導入至原料容器 120 中，並將所產生的混合氣體供給至成膜室 131。

將此狀態保持累計 1000 小時，並測定此期間的管線 141 內的壓力後，結果為 28 ± 2 kPa 且為一定。

【0086】（參考例 2）

除了以鐵製的管線 141 來將泵與載台 135 連接以外，其餘與參考例 1 同樣地進行實驗及管線 141 內的壓力測定。管線 141 內的壓力在 800 小時後上升直到 84 kPa 為止。在管線 141 能夠確認到腐蝕。

【0087】由上述結果可知，根據本發明，能夠以安定且高生產性來生產較先前技術更高品質的結晶性半導體膜。

【0088】再者，本發明並不受上述實施形態所限定。上述實施形態只是例示，只要具有與本發明的申請專利範圍中所記載的技術思想實質上相同的構成且產生相同的作用效果，無論是何種，都包含在本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0089】

1 0 0 : 成 膜 裝 置

1 1 1 : 載 氣 供 給 手 段

1 1 3 , 1 2 4 , 1 3 6 , 1 4 1 , 1 4 4 , 2 4 1 , 2 4 1 a , 2 4 1 b , 3 4 1 , 3 4 1 a ,

3 4 1 b : 管 線

1 2 0 : 原 料 容 器

1 2 1 : 原 料 溶 液

1 2 2 : 原 料 薄 霧

1 2 3 : 霧 化 手 段

1 3 0 : 基 體

1 3 1 : 成 膜 室

1 3 2 : 加 熱 手 段

1 3 3 : 排 氣 口

1 3 4 : 供 給 管

1 3 5 : 載 台

1 3 5 a : 吸 附 孔

1 3 7 , 1 4 3 : 除 害 手 段

1 4 2 : 排 氣 手 段

1 5 1 : 載 氣

1 5 2 : 混 合 氣 體

1 6 0 : 薄 霧 供 給 手 段

2 3 8 : 冷 卻 手 段

【生物材料寄存】

國 內 寄 存 資 訊 (請 依 寄 存 機 構 、 日 期 、 號 碼 順 序 註 記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種成膜裝置，其特徵在於具備：

霧化手段，其使原料溶液霧化來使原料薄霧產生；

載氣供給手段，其運送前述原料薄霧；

薄霧供給手段，其將前述原料薄霧與前述載氣混合而成的混合氣體供給至基體表面；

載台，其將前述基體載置；

加熱手段，其將前述基體加熱；及

排氣手段，其已直接或間接地管線連接在前述載台。

【請求項 2】 如請求項 1 所述的成膜裝置，其中，用以將前述排氣手段與前述載台直接或間接地前述管線連接的管線是由下述之中的任一種或此等的組合所構成：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、胺酯樹脂、氟樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、耐綸、縮醛樹脂、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚烯烴、聚苯硫醚、聚砵、聚醚砵、聚芳酯、聚醚醚酮、天然橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯橡膠、s u t y l 橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁腈橡膠、丙烯酸系橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡膠、氟橡膠、鈉玻璃、硼矽酸玻璃、石英玻璃、碳化矽、氮化鋁、氧化鋁、鎳合金、不鏽鋼。

【請求項 3】 如請求項 1 所述的成膜裝置，其進一步具備：除害手段，其已管線連接在前述排氣手段。

【請求項 4】 如請求項 2 所述的成膜裝置，其進一步具

備：除害手段，其已管線連接在前述排氣手段。

【請求項5】 如請求項3所述的成膜裝置，其中，用以將前述除害手段與前述排氣手段前述管線連接的管線是由下述之中的任一種或此等的組合所構成：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、胺酯樹脂、氟樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、耐綸、縮醛樹脂、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚烯烴、聚苯硫醚、聚砵、聚醚砵、聚芳酯、聚醚醚酮、天然橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯橡膠、s u t y l 橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁腈橡膠、丙烯酸系橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡膠、氟橡膠、鈉玻璃、硼矽酸玻璃、石英玻璃、碳化矽、氮化鋁、氧化鋁、鎳合金、不鏽鋼。

【請求項6】 如請求項4所述的成膜裝置，其中，用以將前述除害手段與前述排氣手段前述管線連接的管線是由下述之中的任一種或此等的組合所構成：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、胺酯樹脂、氟樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、耐綸、縮醛樹脂、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚烯烴、聚苯硫醚、聚砵、聚醚砵、聚芳酯、聚醚醚酮、天然橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯橡膠、s u t y l 橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁腈橡膠、丙烯酸系橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡膠、氟橡膠、鈉玻璃、硼矽酸玻璃、石英玻璃、碳化矽、

氮化鋁、氧化鋁、鎳合金、不鏽鋼。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項所述的成膜裝置，其中，前述排氣手段的接氣部是由下述之中的任一種或此等的組合所構成：聚乙烯、聚丙烯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、胺酯樹脂、氟樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、耐綸、縮醛樹脂、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚烯烴、聚苯硫醚、聚砵、聚醚砵、聚芳酯、聚醚醚酮、天然橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯橡膠、styrene 橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁腈橡膠、丙烯酸系橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡膠、氟橡膠、鈉玻璃、硼矽酸玻璃、石英玻璃、碳化矽、氮化鋁、氧化鋁、鎳合金、不鏽鋼。

【請求項8】 如請求項1至6中任一項所述的成膜裝置，其中，在用以將前述排氣手段與前述載台直接或間接地前述管線連接的管線進一步具備：冷卻手段，其將該管線冷卻。

【請求項9】 如請求項7所述的成膜裝置，其中，在用以將前述排氣手段與前述載台直接或間接地前述管線連接的管線進一步具備：冷卻手段，其將該管線冷卻。

【請求項10】 一種結晶性半導體膜的成膜方法，其特徵在於：使用請求項1至9中任一項所述的成膜裝置，並且，包括：

將前述基體載置於前述載台的步驟；

藉由前述排氣手段來將前述基體真空吸附藉此固定在
前述載台的步驟；

將前述基體加熱的步驟；

使前述原料溶液霧化的步驟；

使已前述霧化的原料溶液與前述載氣混合而形成前述
混合氣體的步驟；及

將前述混合氣體供給至前述基體來在前述基體上進行
成膜的步驟。

【請求項 11】如請求項 10 所述的結晶性半導體膜的成膜
方法，其進一步將前述原料溶液的 pH 設為 0.4 以上且
4.0 以下。

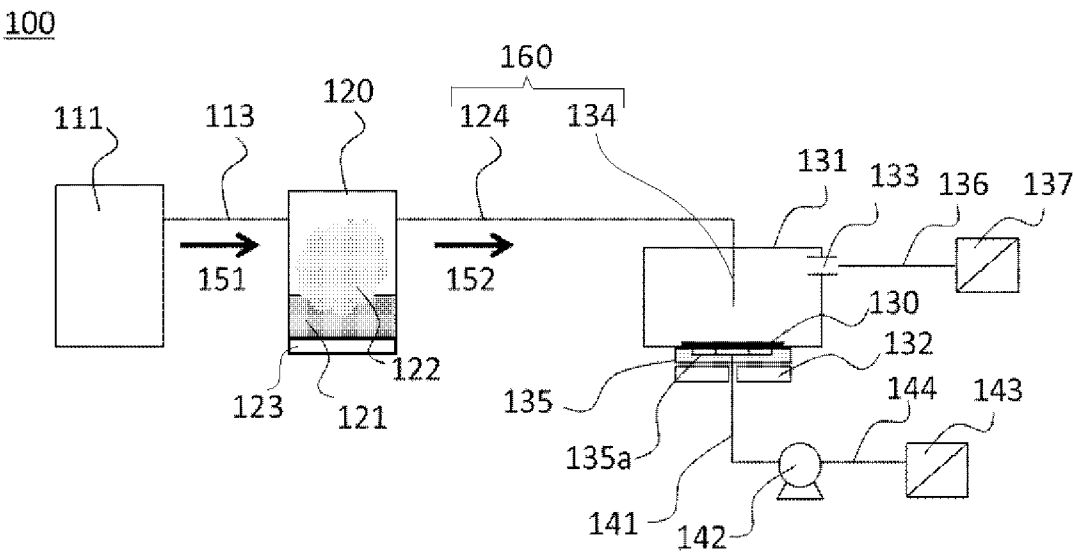
【請求項 12】如請求項 10 所述的結晶性半導體膜的成膜
方法，其使用主表面積為 15 cm^2 以上之物來作為前述基
體。

【請求項 13】如請求項 11 所述的結晶性半導體膜的成膜
方法，其使用主表面積為 15 cm^2 以上之物來作為前述基
體。

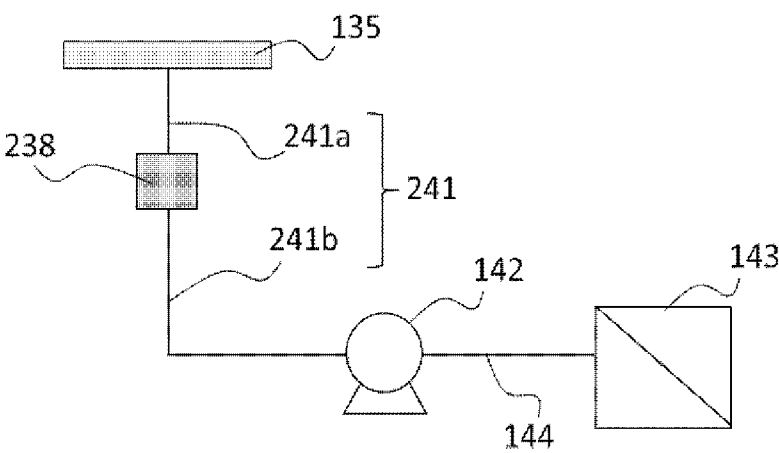
【請求項 14】如請求項 10 所述的結晶性半導體膜的成膜
方法，其在固定在前述載台的步驟中，將管線內的真空度
設為 80 kPa 以下。

【發明圖式】

第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

