

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6627132号
(P6627132)

(45) 発行日 令和2年1月8日 (2020. 1. 8)

(24) 登録日 令和1年12月13日 (2019. 12. 13)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/365 (2006. 01)	H O 1 L 21/365
H O 1 L 21/368 (2006. 01)	H O 1 L 21/368 Z
C 2 3 C 16/40 (2006. 01)	C 2 3 C 16/40
C 2 3 C 16/455 (2006. 01)	C 2 3 C 16/455

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2015-128498 (P2015-128498)	(73) 特許権者 511187214 株式会社 F L O S F I A 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 2 9 号
(22) 出願日 平成27年6月26日 (2015. 6. 26)	
(65) 公開番号 特開2016-27635 (P2016-27635A)	(72) 発明者 織田 真也 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号
(43) 公開日 平成28年2月18日 (2016. 2. 18)	京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内
審査請求日 平成30年6月26日 (2018. 6. 26)	
(31) 優先権主張番号 特願2014-132215 (P2014-132215)	(72) 発明者 人羅 俊実 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号
(32) 優先日 平成26年6月27日 (2014. 6. 27)	京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	
	審査官 長谷川 直也
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜装置および成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料からなるミストをキャリアガスによって基板上に搬送して成膜するための成膜装置であって、
前記原料を霧化してミストを発生させるミスト発生器と、
前記キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、
前記ミスト発生器で発生したミストを前記キャリアガスによって前記基板へ供給する供給管と、
を備え、

前記供給管内に、または所望により前記供給管に併設されている成長室内に、前記基板を保持するサセプタを備え、前記キャリアガスによって搬送されているミストを前記基板までさらに加速上昇させるミスト加速手段として、前記サセプタが、該ミストを前記基板まで加速上昇させるためのミスト加速部を備えていることを特徴とする成膜装置。

【請求項 2】

前記サセプタが占めるサセプタ領域と、前記基板領域と、未反応のミストを排出する排出領域とに分けられる前記供給管または前記成長室内のミスト流路の中心軸線に対して鉛直方向の断面において、前記サセプタ領域と前記基板との総面積が、前記排出領域の面積よりも大きいことを特徴とする請求項 1 記載の成膜装置。

【請求項 3】

前記サセプタの外周形状の全部または一部が、前記供給管または前記成長室の内周に沿

って略同一となるような形状である請求項 1 または 2 に記載の成膜装置。

【請求項 4】

前記供給管内に前記サセプタを備え、前記サセプタの外周形状の全部または一部が、前記供給管の内周に沿って略同一となるような略円状またはその一部である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項 5】

前記サセプタの前記基板側表面の外周形状が略半円状である請求項 4 記載の成膜装置。

【請求項 6】

前記サセプタが前記基板を傾斜させて保持する手段を有していることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の成膜装置。

10

【請求項 7】

ミスト流路の中心軸線に対する前記基板の傾斜角が 5° ～ 60° である請求項 6 記載の成膜装置。

【請求項 8】

前記サセプタが前記基板を埋め込んで保持する手段を有する請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項 9】

ミスト加速手段が、キャリアガスによって搬送されているミストに対し、さらに、 $0.1 \sim 10 \text{ m/s}^2$ の加速度を付与する請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項 10】

20

加速させるミストの流路方向が、前記基板に対して、平行または略平行である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項 11】

原料を霧化して発生したミストをキャリアガスによってサセプタに保持されている基板上に搬送して成膜する成膜方法であって、
前記原料を霧化して前記ミストを発生させる工程と、
前記キャリアガスを供給するキャリアガス供給工程と、
前記ミストをキャリアガスによって前記基板へ供給するミスト供給工程と、
を含み、

前記ミスト供給工程にて、前記サセプタを用いて、前記キャリアガスによって搬送されているミストを前記基板までさらに加速上昇させることを特徴とする成膜方法。

30

【請求項 12】

請求項 11 記載の成膜方法によって形成された膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ミストを用いて成膜するための成膜装置および成膜方法ならびに前記成膜装置に用いられるサセプタに関する。

【背景技術】

【0002】

40

従来から、パルスレーザー堆積法(Pulsed laser deposition: PLD)、分子線エピタキシー法(Molecular beam epitaxy: MBE)、スパッタリング法等の非平衡状態を実現できる高真空製膜装置が検討されており、これまでの融液法等では作製不可能であった酸化物半導体の作製が可能となってきた。中でも、霧化された原料溶液(ミスト)を用いて、基板上に結晶成長させる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。)が検討されており、コランダム構造を有する酸化ガリウム($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$)の作製が可能となってきた(非特許文献1)。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は、バンドギャップの大きな半導体として、高耐圧、低損失および高耐熱を実現できる次世代のスイッチング素子への応用が期待されている。

【0003】

50

ミスト化学気相成長装置（以下、ミストCVD装置ともいう。）については、特許文献1には、管状炉型のミストCVD装置が記載されている。特許文献2には、ファインチャネル型のミストCVD装置が記載されている。特許文献3には、リニアソース型のミストCVD装置が記載されている。特許文献4には、管状炉のミストCVD装置が記載されており、特許文献1記載のミストCVD装置とは、ミスト発生器内にキャリアガスを導入する点で異なっている。また、特許文献5には、ミスト発生器の上方に基板を設置し、さらにサセプタがホットプレート上に備え付けられた回転ステージであるミストCVD装置が記載されている。

【0004】

しかしながら、ミストCVD法は、他の方法とは異なり、高温にする必要もなく、 α -酸化ガリウムのコランダム構造のような準安定相の結晶構造も作製可能である一方、ライデンフロスト効果により、ミスト揮発層で基板表面を覆うことで、ミストの液滴が直接膜に接触することなく結晶成長させる必要があるため、その制御が容易ではなく、均質な結晶膜を得ることが困難であった。また、ミストCVD法では、ミストの粒子にバラつきがあったり、基板に至るまでに、供給管内でミストが沈んでしまったりする問題もあった。

【0005】

これら従来の問題に対し、本発明者らは、特許文献6記載の気相化学装置のような構成のミストCVD装置への適用を試みたが、沈んだり凝集したりするミストが液だれし、ミストの加速が阻害され、異常成長を誘発する等の問題があり、供給管を傾けたり、原料供給に個別の細い供給管を設けたりするなど、従来技術の適用では均質な膜を得ることが困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平1-257337号公報

【特許文献2】特開2005-307238号公報

【特許文献3】特開2012-46772号公報

【特許文献4】特許第5397794号

【特許文献5】特開2014-63973号公報

【特許文献6】特開平2-291113号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】金子健太郎、「コランダム構造酸化ガリウム系混晶薄膜の成長と物性」、京都大学博士論文、平成25年3月

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、均質な膜を得ることができる成膜装置および成膜方法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】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、サセプタを用いて、ミストを基板まで加速させることで、成膜装置の成膜品質が格段に向上することを知見し、このような成膜装置が、上記した従来の課題を一挙に解決できるものであることを見出した。

また、本発明者らは、上記知見を得た後、さらに検討を重ね、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、

(1) 原料からなるミストをキャリアガスによって基板上に搬送して成膜するための成膜装置であって、前記原料を霧化してミストを発生させるミスト発生器と、

10

20

30

40

50

前記キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、
前記ミスト発生器で発生したミストを前記キャリアガスによって前記基板へ供給する供給管と、
を備え、

前記キャリアガスによって搬送されているミストを前記基板までさらに加速させるミスト加速手段を備えていることを特徴とする成膜装置、
に関する。

【0011】

また、本発明は、

(2) 前記供給管内に、または所望により前記供給管に併設されている成長室内に、前記基板を保持するサセプタを備え、

前記サセプタが、ミストを前記基板まで加速させるためのミスト加速部を備えていることを特徴とする前記(1)記載の成膜装置、

(3) 前記サセプタが占めるサセプタ領域と、前記基板領域と、未反応のミストを排出する排出領域とに分けられる前記供給管または前記成長室内の断面において、前記サセプタ領域と前記基板との総面積が、前記排出領域の面積よりも大きいことを特徴とする前記(2)記載の成膜装置、

(4) 前記サセプタの外周形状の全部または一部が、前記供給管または前記成長室の内周に沿って略同一となるような形状である前記(2)または(3)に記載の成膜装置、

(5) 前記供給管内に前記サセプタを備え、前記サセプタの外周形状の全部または一部が、前記供給管の内周に沿って略同一となるような略円状である前記(1)～(4)のいずれかに記載の成膜装置、

(6) 前記サセプタの前記基板側表面の外周形状が略半円状である前記(5)記載の成膜装置、

(7) 前記サセプタが前記基板を傾斜させて保持する手段を有していることを特徴とする前記(2)～(6)のいずれかに記載の成膜装置、

(8) 前記基板の傾斜角が 5° ～ 60° である前記(7)記載の成膜装置、

(9) 前記サセプタが前記基板を埋め込んで保持する手段を有する前記(2)～(8)のいずれかに記載の成膜装置、
に関する。

【0012】

また、本発明は、

(10) ミスト加速手段が、キャリアガスによって搬送されているミストに対し、さらに、 $0.1 \sim 10 \text{ m/s}^2$ の加速度を付与する前記(1)～(9)のいずれかに記載の成膜装置、

(11) 加速させるミストの流路方向が、前記基板に対して、平行または略平行である前記(1)～(10)のいずれかに記載の成膜装置、

(12) 原料を霧化して発生したミストをキャリアガスによって基板上に搬送して成膜する成膜方法であって、

前記原料を霧化してミストを発生させる工程と、

キャリアガスを供給するキャリアガス供給工程と、

前記ミスト発生器で発生したミストをキャリアガスによって前記基板へ供給するミスト供給工程と、
を含み、

前記ミスト供給工程にて、キャリアガスによって搬送されているミストを基板までさらに加速させることを特徴とする成膜方法、

(13) 前記(12)記載の成膜方法によって形成された膜、
に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の成膜装置および成膜方法によれば、均質な膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明に係る成膜装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明に係るサセプタの一例を示す模式図である。

【図3】供給内に配置されているサセプタの一態様を示す模式図である。(a)は、ミストの上流から下流方向に向けて、基板に至るまでの供給管内の断面を見た模式図である。(b)は、ミストの上流を左に、下流を右にしたときの、供給管、基板およびサセプタの断面を見た模式図である。

10

【図4】図3に示されるサセプタのサセプタと基板との総面積と、排出領域の面積との関係を説明する図である。

【図5】成膜時における管状炉の内部を模式的に示す図である。

【図6】本発明に係るサセプタの一例を示す模式図である。

【図7】図6のサセプタの断面を示す模式図である。

【図8】本発明に係るサセプタが熱電対を備える場合の好適な例を示す模式図である。

【図9】本発明に係るサセプタの一例を示す模式図である。

【図10】本発明に係るサセプタの一例を示す模式図である。

【図11】本発明の実施例で用いたミストCVD装置の構成を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0015】

本発明の成膜装置は、原料からなるミストをキャリアガスによって基板上に搬送して成膜するための成膜装置であって、前記原料を霧化してミストを発生させるミスト発生器と、前記キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段と、前記ミスト発生器で発生したミストを前記キャリアガスによって前記基板へ供給する供給管とを備え、前記キャリアガスによって搬送されているミストを前記基板までさらに加速させるミスト加速手段を備えてさえいれば特に限定されない。成膜装置の種類等も、特に限定されず、ミストCVD装置であってもよいし、ミスト・エピタキシー装置であってもよいし、その他のミスト法による成膜装置であってもよい。本発明においては、前記成膜装置が、ミストCVD装置またはミスト・エピタキシー装置であるのが好ましい。なお、ミスト・エピタキシー装置は、ミストの形で原料を供給し、下地基板の情報を用いて結晶薄膜を成長させる装置であれば特に限定されず、反応を促進させる手段も、特に限定されず、例えば、熱エネルギー、レーザー、プラズマ、ビーム等のいずれの手段であってもよい。

30

【0016】

以下、本発明の成膜装置について、図面を用いて説明するが、本発明は、これら図面に限定されるものではない。

【0017】

図1は、本発明の好ましい成膜装置の一例を示している。成膜装置10は、ミスト発生器3、キャリアガス供給手段4、供給管5およびサセプタ1を備えている。

【0018】

40

前記キャリアガス供給手段は、キャリアガスを供給できれば特に限定されず、前記キャリアガスは、原料を霧化して発生したミストを基板上に搬送できるガス状のものであれば特に限定されない。前記キャリアガスとしては、特に限定されないが、例えば、酸素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、フォーミングガスなどが挙げられる。

【0019】

前記ミスト発生器は、原料を霧化してミストを発生させることができれば特に限定されず、公知のものであってもよいが、本発明においては、超音波により、原料を霧化してミストを発生させるのが好ましい。超音波を用いて得られたミストは、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

50

がないため、非常に好適である。ミストの液滴サイズは、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 $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ である。また、前記原料は、霧化することができ、霧化して発生したミストから成膜できるものであれば、特に限定されないが、本発明においては、前記原料が溶液であるのが好ましく、また、熱反応により、成膜できるものであるのも好ましい。なお、得られる膜は、結晶膜であっても非晶膜であってもよいが、本発明においては、結晶膜であるのが好ましい。前記結晶膜は、単結晶膜であってもよく、多結晶膜であってもよく、結晶を主成分としていれば特に限定されない。

【0020】

図1に示される成膜装置10は、水槽に超音波振動子2を備えており、超音波振動子2により、ミスト発生器3内の原料溶液が霧化し、ミストが発生するように構成されている。また、ミスト発生器3で発生したミストは、キャリアガス供給手段4から供給されるキャリアガスによって供給管5内に搬送されるように構成されている。成膜装置10は、管状炉6も備えており、供給管5を管状炉6に挿入して、供給管5内の基板とサセプタ1を管状炉内に設置することで、熱反応により、成膜できるように構成されている。

【0021】

前記供給管は、前記ミスト発生器で発生したミストをキャリアガスによって前記基板へ供給することができれば特に限定されない。前記キャリアガスとしては、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、例えば、酸素、オゾン、窒素やアルゴン等の不活性ガス、または水素ガスやフォーミングガス等の還元ガスなどが好適な例として挙げられる。また、キャリアガスの種類は1種類であってもよいが、2種類以上であってもよく、流量を下げた希釈ガス（例えば10倍希釈ガス等）などを、第2のキャリアガスとしてさらに用いてもよい。また、キャリアガスの供給箇所も1箇所だけでなく、2箇所以上であってもよい。キャリアガスの流量は、特に限定されないが、 $0.01\sim20\text{ L/分}$ であるのが好ましく、 $1\sim10\text{ L/分}$ であるのがより好ましい。希釈ガスの場合には、希釈ガスの流量が、 $0.001\sim2\text{ L/分}$ であるのが好ましく、 $0.1\sim1\text{ L/分}$ であるのがより好ましい。なお、前記供給管の種類や形状等も本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されないが、本発明においては、前記供給管が、石英管であるのが好ましい。

【0022】

前記供給管は、その内部にサセプタを備えていてもよい。本発明の成膜装置が、前記供給管内に、サセプタを備えている場合には、前記供給管は、通常、ミスト加速手段を備えている。本発明においては、前記ミスト加速手段として、前記サセプタが、キャリアガスによって搬送されているミストを基板までさらに加速させるためのミスト加速部を備えているのが好ましく、液だれによるミストの加速機能の喪失をより簡便かつより効率的に防ぐことができる。

【0023】

また、本発明においては、所望により前記供給管に成長室を直接にまたは間接的に併設してもよい。前記成長室は、ミストから成膜する成膜室であれば、特に限定されない。本発明の目的を阻害しない限り、閉鎖系であってもよいし、開放系であってもよい。前記成長室には、あらゆる形状の反応容器を用いることができ、前記成長室の形状としては、例えば、立方体や直方体等の多角形体、円柱、角柱、円錐または角錐等が挙げられる。前記成長室は、前記供給管に直接併設されていてもよいし、他の処理室等を介して間接的に併設されていてもよい。なお、本発明の成膜装置が、前記成長室内に、サセプタを備えている場合には、前記成長室は、通常、ミスト加速手段を備えており、この場合でも、前記ミスト加速手段として、前記サセプタが、キャリアガスによって搬送されているミストを基板までさらに加速させるためのミスト加速部を備えているのが好ましい。

【0024】

ミスト加速手段は、キャリアガスによって搬送されているミストをさらに加速させるので、重力やキャリアガスによるものではなく、重力加速度とは異なる加速度が、キャリアガスによって搬送されているミストに付与される。前記加速度は、特に限定されないが、

0.01～100 m/s²であるのが好ましく、0.1～10 m/s²であるのがより好ましく、0.5～5 m/s²であるのが最も好ましい。なお、前記加速度は、いうまでもないが、キャリアガスによって搬送されているミストに付与される重力加速度以外の加速度を意味する。

【0025】

前記ミスト加速手段は、キャリアガスによって搬送されているミストを基板までさらに加速させることができれば、特に限定されない。前記基板の直前からミストを加速してもよいし、前記供給管の入口から加速してもよい。ミストの発生から基板までのどの間からでもミストを加速してもよい。加速手段としては、例えば、ミストの流路面積を徐々に小さくする手段、送風ファンや吸気ファンを用いる手段、電場、磁場または圧力場を利用する手段などが挙げられるが、好適には、例えば、ミストの流れが加速するように、ミストの下流部を上流部に対して狭くしていくこと等が挙げられる。本発明においては、液だれによるミストの加速機能の喪失を注意する必要があるが、例えば、基板後も含め、ミストの加速軌道上に、液だれや液だれの再蒸発ポイントがないように構成すること等に注意して、液だれによるミストの加速機能喪失を回避しつつ、ミストを加速させる機能を発現できるようにすることが肝要である。本発明においては、ミスト加速手段が、ミストを加速上昇させる手段であるのが好ましい。

10

【0026】

前記サセプタは、基板を保持できれば特に限定されないが、本発明においては、前記サセプタが、基板を埋め込んで保持する手段を有しているのが好ましい。前記サセプタの材料なども特に限定されないが、本発明においては、石英からなるサセプタであるのが好ましい。また、本発明においては、前記サセプタが、前記ミスト加速手段として、ミストを基板まで加速させるためのミスト加速部を備えているのが好ましい。

20

【0027】

また、前記サセプタの外周形状の全部または一部が、前記供給管または前記成長室内の周に沿って略同一となるような形状であるのも好ましく、前記供給管内にサセプタを備えている場合には、前記サセプタの外周形状の全部または一部が、前記供給管の内周に沿って略同一となるような略円状またはその一部であるのが好ましく、前記サセプタの基板側表面の外周形状が略半円状であるのがより好ましい。このような好ましいサセプタを用いることにより、より効率的にミストを加速させることができるだけでなく、より効率的に液だれによる悪影響を回避することもできる。

30

「略同一」とは、完全同一でなくてもよく、例えば、円状と楕円状との関係のように、本発明の各効果を奏する程度に同一であればよい。

「略円状」とは、円状のみならず、楕円状や、その他放物局面などの円状に近い各種の曲面を総称するものをいう。

「略半円状」とは、半円状のみならず、半楕円状や、その他放物局面などの半円状に近い各種の曲面を総称するものをいう。

【0028】

本発明では、前記サセプタが基板を傾斜させて保持する手段を有しているのが好ましく、さらに、ミスト流路の中心軸線に対する前記基板の傾斜角が5°～60°であるのがより好ましく、30°～50°であるのがより好ましく、35°～47°であるのが最も好ましい。このような好ましいサセプタを用いることにより、より均質な膜を得ることができる。

40

【0029】

以下、前記サセプタの好ましい態様について、図面を用いて説明するが、本発明はこれら態様に限定されるものではない。

【0030】

図2は、本発明の好ましいサセプタの一例を示している。図2のサセプタ101は、ミスト加速部102、基板保持部103および支持部104を備えている。

【0031】

50

ミスト加速部102は、略半円状であり、供給管内に配置されたときに、沈降しているミストを加速上昇させることができるように構成されている。基板保持部103は、基板に嵌合する凹部となっており、基板を埋め込んで保持できるように構成されている。支持部104は、基板を傾斜させて保持するように構成されている。

【0032】

図3は、供給内に配置されているサセプタの一態様を示している。図3に示されるサセプタ101は、ミスト加速部102、基板保持部103および支持部104を備えており、図2に示されるサセプタとは、支持部104の形状等が異なっている。支持部104は棒状であり、途中で角度を変えて、支持部104の供給管105との接触角を約90°にするように構成されている。このような構成とすることにより、サセプタ101の安定性が向上する。

10

【0033】

図3(a)は、ミストの上流から下流方向に向けて、基板に至るまでの供給管内の断面を示しており、供給管の基板側表面の外周形状が、略半円状であり、前記供給管の内周に沿って略同一となるような形状であることが分かる。図3(b)は、ミストの上流を左に、下流を右にしたときの、供給管、基板およびサセプタの断面を示している。ミストはその性質上、供給管では沈降しやすいが、サセプタ101では、ミスト加速部102が傾斜して設けられており、沈降したミストを加速上昇させて基板103に搬送できるように構成されている。

20

【0034】

図4は、供給管105内において、図3に示されるサセプタおよび基板の領域を基板・サセプタ領域111として、未反応のミストを排出する領域を、排出領域112として示しており、サセプタと基板との総面積と、排出領域の面積との関係が分かるようになっている。本発明では、図4に示されるように、前記サセプタが占めるサセプタ領域と、前記基板領域と、未反応のミストを排出する排出領域とに分けられる前記供給管または前記成長室内の断面において、前記サセプタ領域と前記基板との総面積が、前記排出領域の面積よりも大きいことが好ましい。このような好ましいサセプタを用いることにより、より良好にミストを加速させることができ、より均質な膜を得ることができる。

30

【0035】

また、本発明においては、加速させるミストの流路方向が、基板に対して、平行または略平行であるのが好ましい。「平行または略平行」とは、基板の主面に平行な場合だけでなく、基板の主面に対して±30°以内の角度をなす場合も含む意である。図5は、成膜時における管状炉の内部を示す。図5では、図3に示されるサセプタを用いている。図5に示されるように、供給管内に搬送されたミスト108aは、沈降して、不均一で厚いミスト層となっているが、本発明によれば、サセプタのミスト加速手段102によって、ミスト108bが加速し、均質な膜を得ることができる。また、液だれ108cによって、ミストの加速が阻害されることもない。

40

【0036】

本発明に用いられるサセプタは、本発明の目的を阻害しない限り、種々の形状や形態をとり得るが、図6および図7に示すように、さらに、上部板等を備えていてもよい。上部板126は、基板側表面の左右の2か所に設けられた上部支持部127によって支えられている。この上部板126によって、ミストの加速度を制御することができる。

【0037】

図8は、本発明に係るサセプタが熱電対を備える場合の好適な例を示す。図8のサセプタは、支持部134に熱電対135が装着されている。このようなサセプタを用いることにより、基板の温度をモニターできるので、温度制御にも優れたものとなる。

【0038】

なお、前記基板保持部の位置や大きさ等も、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、例えば、図9に示すように、基板を埋め込める形態の基板保持部103であってもよいし、図10に示すように、サイズの大きい基板も埋め込める基板保持部103であ

50

ってもよく、本発明においては、基板保持部の形状や大きさ等を、基板の形状や大きさに合わせて、適宜、設定することができる。

【0039】

本発明においては、ミストが基板まで加速して、熱反応により成膜するのが好ましい。熱反応は、熱でもって前記ミストが反応すればそれでよく、反応条件等も本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。本発明では、前記熱反応を、通常、原料の溶媒の蒸発温度以上の温度で行うが、高すぎない温度（例えば700℃）以下が好ましく、600℃以下がより好ましい。下限については、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されないが、100℃以上が好ましく、110℃以上がより好ましい。また、熱反応は、本発明の目的を阻害しない限り、真空下、非酸素雰囲気下、還元ガス雰囲気下および酸素雰囲気下のいずれの雰囲気下で行われてもよいが、非酸素雰囲気下または酸素雰囲気下で行われるのが好ましい。また、大気圧下、加圧下および減圧下のいずれの条件下で行われてもよいが、本発明においては、大気圧下で行われるのが好ましい。なお、膜厚は、成膜時間を調整することにより、設定することができる。

10

【実施例】

【0040】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0041】

（実施例1）

20

図11を用いて、本実施例で用いたミストCVD装置19を説明する。ミストCVD装置19は、基板20を載置するサセプタ21と、キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段22と、キャリアガス供給手段22から送り出されるキャリアガスの流量を調節するための流量調節弁23と、原料溶液24aが収容されるミスト発生源24と、水25aが入れられる容器25と、容器25の底面に取り付けられた超音波振動子26と、内径40mmの石英管からなる供給管27と、供給管27の周辺部に設置されたヒーター28を備えている。サセプタ21は、石英からなり、被成膜試料20を載置する面が水平面から傾斜している。供給管27とサセプタ21をどちらも石英で作製することにより、基板20上に形成される膜内に装置由来の不純物が混入することを抑制している。

なお、サセプタ21として、図3に示されるサセプタを用いて、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜を成膜した。成膜条件は以下の通りである。なお、サセプタの傾斜角は45°とし、供給管内の基板・サセプタの総面積は、図4の通り、サセプタ領域を大きく、排出領域を狭くした。

30

【0042】

<成膜条件>

臭化ガリウムと酸化ゲルマニウムをガリウムに対するゲルマニウムの原子比が1:0.05となるように水溶液を調整した。この際、48%臭化水素酸溶液を体積比で10%を含有させた。条件1では、酸化ゲルマニウムの濃度は、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ とした。

この原料溶液24aをミスト発生源24内に収容した。

40

【0043】

次に、被成膜試料20として、20mm四方のc面サファイア基板を試料台21上に設置させ、ヒーター28を作動させて成膜室27内の温度を500℃にまで昇温させた。次に、流量調節弁23を開いてキャリアガス源22からキャリアガスを成膜室27内に供給し、成膜室27の雰囲気をキャリアガスで十分に置換した後、キャリアガスの流量を5L/minに調節した。キャリアガスとしては、酸素ガスを用いた。

【0044】

次に、超音波振動子26を2.4MHzで振動させ、その振動を、水25aを通じて原料溶液24aに伝播させることによって、原料溶液24aを微粒子化させて、原料微粒子を生成した。

50

この原料微粒子が、キャリアガスによって成膜室 27 内に導入され、成膜室 27 内で反応して、被成膜試料 20 の成膜面での CVD 反応によって被成膜試料 20 上に膜を形成した。なお、ミストの加速度は 1.51 m/s^2 であった。

【0045】

膜の相の同定をした。同定は、XRD 回折装置を用いて、 15° から 95° の角度で $2\theta/\omega$ スキャンを行うことによって行った。測定は、CuK α 線を用いて行った。その結果、条件 1 の原料溶液を用いて形成した膜は、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であった。

【0046】

次に各点の膜厚を測定し、中心点の膜厚 342 nm を 0 として、上下左右の分布を調べた。結果を表 1 に示す。バラつきの範囲は、 43 nm であった。標準偏差は、 14.12 10

【0047】

【表 1】

	(nm)		
	左	中心	右
上	+20	+17	+33
中	+12	0	+20
下	-1	-10	-10

【0048】

(比較例 1)

非特許文献 1 記載の管状炉型ミスト CVD 装置のサセプタを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜を成膜した。なお、ミストの加速度は 0 であった。得られた $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜につき、各点の膜厚を測定し、その分布を調べた。結果を表 2 に示す。バラつきの範囲は、 192 nm であった。標準偏差は、 71.19 30

【0049】

【表 2】

	(nm)		
	左	中心	右
上	+80	+80	+94
中	-18	0	-20
下	-98	-92	-72

【0050】

(比較例 2)

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の代わりに、IGZO を 350°C の条件で成膜したこと以外は、比較例 1 と同様にして成膜した。なお、ミストの加速度は 0 であった。得られた IGZO 膜につき、各点の膜厚を測定し、その分布を調べた。結果を表 3 に示す。バラつきの範囲は、1 50

10 nmであった。標準偏差は、42.28であった。

【0051】

【表3】

	(nm)		
	左	中心	右
上	+20	+30	+30
中	-30	0	0
下	-80	-70	-70

10

【0052】

(比較例3)

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の代わりに、ZnOを250℃の条件で成膜したこと以外は、比較例1と同様にして成膜した。なお、ミストの加速度は0であった。得られたZnO膜につき、各点の膜厚を測定し、その分布を調べた。結果を表4に示す。バラツキの範囲は、440

20

nmであった。標準偏差は、129.45であった。

【0053】

【表4】

	(nm)		
	左	中心	右
上	+170	+170	+260
中	-20	0	+20
下	-180	-70	0

30

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明のミストCVD装置は、様々な成膜に用いることができるが、特に、結晶膜や酸化物半導体の成膜に有用である。

【符号の説明】

40

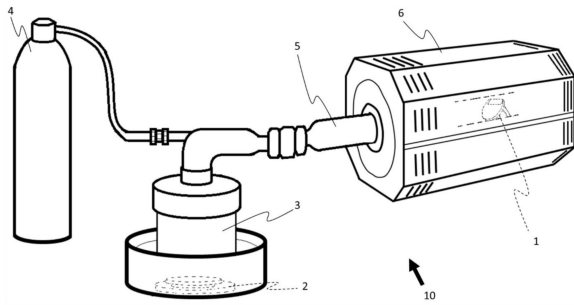
【0055】

- 1 サセプタ
- 2 超音波振動子
- 3 ミスト発生器
- 4 キャリアガス供給手段
- 5 供給管
- 6 管状炉
- 10 成膜装置
- 19 ミストCVD装置
- 20 基板

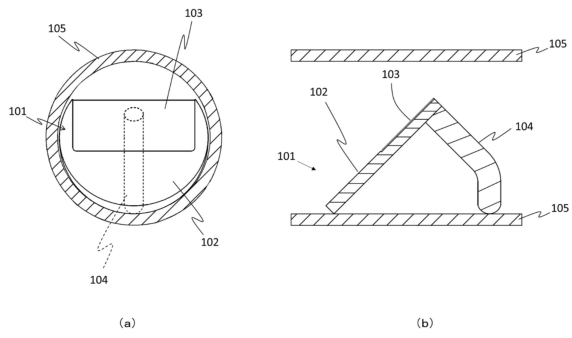
50

2 1	サセプタ	
2 2	キャリアガス供給手段	
2 3	流量調節弁	
2 4	ミスト発生源	
2 4 a	原料溶液	
2 5	容器	
2 5 a	水	
2 6	超音波振動子	
2 7	成膜室	
2 8	ヒーター	10
1 0 1	サセプタ	
1 0 2	ミスト加速手段	
1 0 3	基板保持部	
1 0 4	支持部	
1 0 5	供給管	
1 0 7	ヒーター	
1 0 8 a	ミスト（沈降）	
1 0 8 b	ミスト（加速）	
1 0 8 c	液だれ	
1 0 9	基板	20
1 1 1	基板・サセプタ領域	
1 1 2	排出領域	
1 2 1	サセプタ	
1 2 2	ミスト加速手段	
1 2 3	基板保持部	
1 2 4	支持部	
1 2 5	供給管	
1 2 6	上部板	
1 2 7	上部支持部	
1 3 4	支持部	30
1 3 5	熱電対	

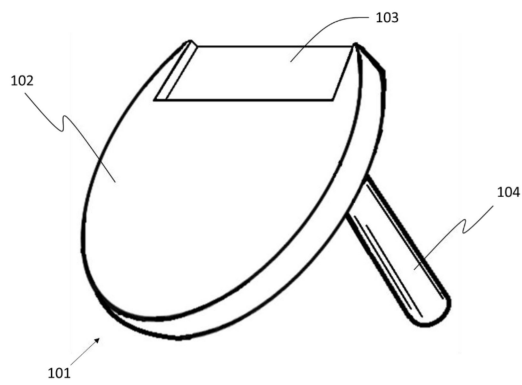
【図 1】



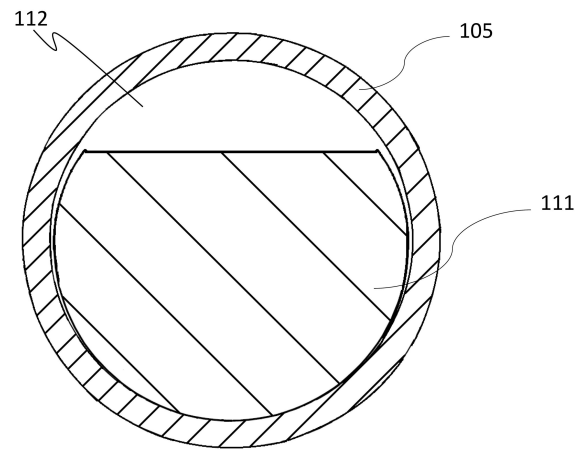
【図 3】



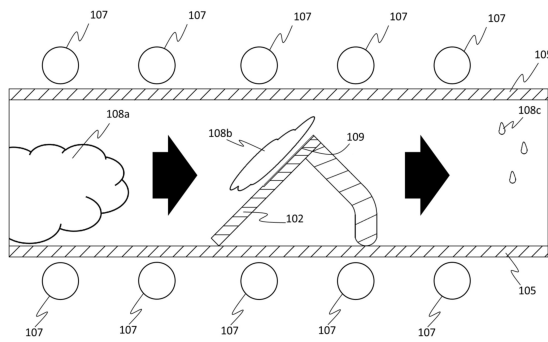
【図 2】



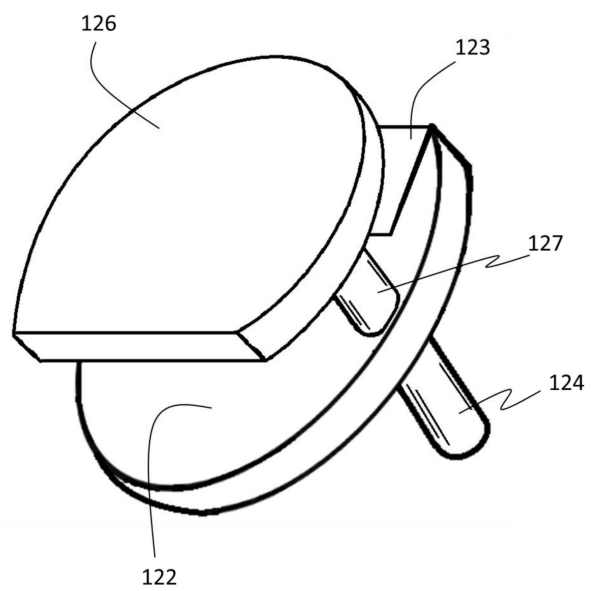
【図 4】



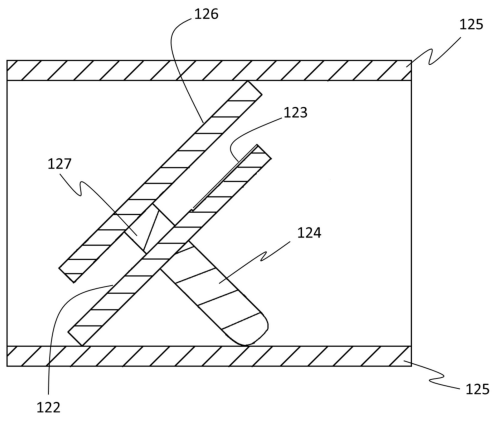
【図 5】



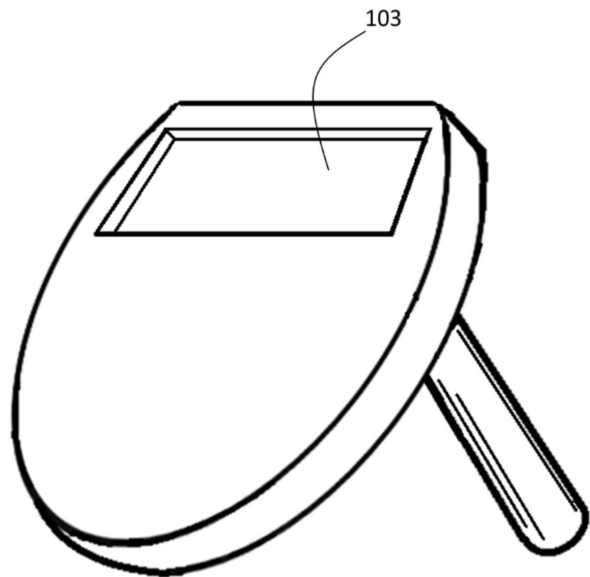
【図 6】



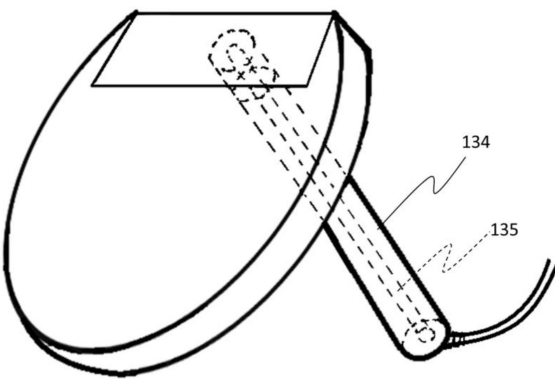
【図 7】



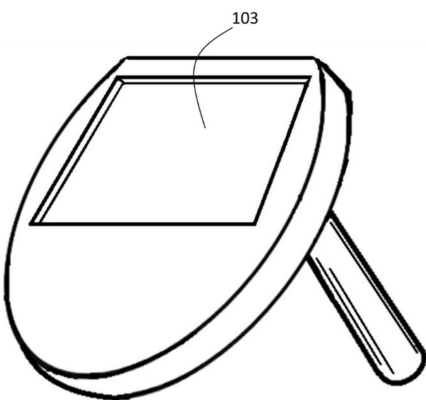
【図 9】



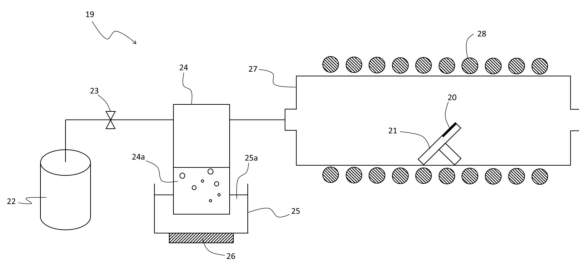
【図 8】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(56)参考文献 特許第5397794 (JP, B1)

米国特許出願公開第2008/0238294 (US, A1)

特開平03-132014 (JP, A)

特開昭61-186288 (JP, A)

特開平03-171718 (JP, A)

特開2013-028480 (JP, A)

特開平08-288224 (JP, A)

特表2002-544109 (JP, A)

特開平02-181938 (JP, A)

河原村 敏幸, ミストCVD法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究 (京都大学学位論文), 学位論文博士 (工学), 日本, 京都大学, 2008年 3月24日, p.43-88, <http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k13825>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205-21/208、21/31、

21/365-21/368、21/469、21/86、

C23C 16/00-16/56