



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117242554 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 15

(21) 申请号 202280032175.3

宇野和行 太田茉莉香

(22) 申请日 2022.03.30

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

(30) 优先权数据

2021-078230 2021.05.04 JP

专利代理师 张洁 黄健

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.31

(51) Int.Cl.

H01L 21/365 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/015869 2022.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/234750 JA 2022.11.10

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京千代田区丸之内一丁目4番1号 (邮编:100-0005)

申请人 国立大学法人和歌山大学

(72) 发明人 渡部武纪 桥上洋 坂爪崇寛

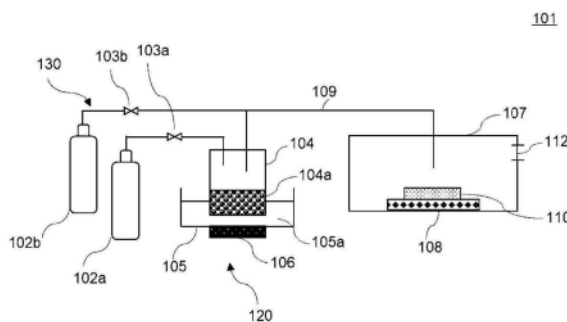
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

## (54) 发明名称

原料溶液的制造方法、成膜方法及制品批次

## (57) 摘要

本发明为一种原料溶液的制造方法,其是用于通过雾CVD法来进行成膜的原料溶液的制造方法,将在溶媒中混合包含金属元素的溶质并加以搅拌的温度设为30℃以上;及成膜方法,基于使用通过所述原料溶液的制造方法所制造的原料溶液的雾CVD法来进行。由此,提供一种用于通过雾CVD法来进行成膜,并且成膜速度优异,即便在将两种以上的元素的固溶体成膜时也能够进行膜中组成的再现性优异的成膜的原料溶液的制造方法;及成膜速度优异,即便在将两种以上的元素的固溶体成膜时膜中组成的再现性优异的基于雾CVD法来进行的成膜方法。



1. 一种原料溶液的制造方法,其是用于通过雾化学气相沉积法来进行成膜的原料溶液的制造方法,其特征在于:

将在溶媒中混合包含金属元素的溶质并加以搅拌的温度设为30℃以上。

2. 根据权利要求1所述的原料溶液的制造方法,其特征在于,将所述搅拌的温度设为35℃以上。

3. 根据权利要求1或2所述的原料溶液的制造方法,其特征在于,将所述搅拌的时间设为60小时以下。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的原料溶液的制造方法,其特征在于,使用包含为镓或铝的至少一者的所述金属元素及卤素作为所述溶质的物质。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的原料溶液的制造方法,其特征在于,使用包含为镓或铝的至少一者的所述金属元素作为所述溶质的物质,

在混合有所述溶质的所述溶媒中添加乙酰丙酮来进行搅拌。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的原料溶液的制造方法,其特征在于,将所述搅拌的温度设为95℃以下。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的原料溶液的制造方法,其特征在于,所述搅拌的时间设为1分钟以上。

8. 一种成膜方法,其基于雾化学气相沉积法来进行,其特征在于,包括:

雾产生工序,在雾化部将原料溶液雾化而产生雾;

载气供给工序,将用于搬送所述雾的载气供给至所述雾化部;

搬送工序,经由将所述雾化部与成膜室连接的供给管并通过所述载气来将所述雾从所述雾化部搬送至所述成膜室;以及

成膜工序,对搬送来的所述雾进行热处理而在基板上进行成膜,并且

通过如权利要求1至7中任一项所述的原料溶液的制造方法来制造所述原料溶液。

9. 一种制品批次,其由同一原料溶液批次制造且包含两个以上的含有两种以上的金属元素的结晶性氧化物膜,且所述制品批次,其特征在于,

所述结晶性氧化物膜中的金属成分的组成为最大的金属元素的组成的所述结晶性氧化物膜间的偏差为5.0%以内。

10. 根据权利要求9所述的制品批次,其特征在于,包含镓或铝的至少一者作为所述金属元素。

## 原料溶液的制造方法、成膜方法及制品批次

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于通过雾化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法来进行成膜的原料溶液的制造方法、利用雾CVD法进行的成膜方法及结晶性氧化物膜的制品批次。

### 背景技术

[0002] 以往,开发出了脉冲激光沉积法 (Pulsed laser deposition, PLD)、分子束外延法 (Molecular beam epitaxy, MBE)、溅镀法等可实现非平衡状态的高真空成膜装置,能够制作迄今为止的融液法等无法制作的氧化物半导体。而且,开发出了使用经喷雾化的雾状的原料在基板上进行结晶成长的雾化学气相沉积法 (Mist Chemical Vapor Deposition, Mist CVD; 以下也称为“雾CVD法”),能够制作具有刚玉 (corundum) 结构的氧化镓 ( $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ )。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  作为带隙 (band gap) 大的半导体而期待应用于可实现高耐压、低损失及高耐热的下一代的切换元件。

[0003] 关于雾CVD法,专利文献1中记载了一种管状炉型的雾CVD装置。专利文献2中记载了一种精细通道 (fine channel) 型的雾CVD装置。专利文献3中记载了一种线源 (linear source) 型的雾CVD装置。专利文献4中记载了一种管状炉的雾CVD装置,在向雾产生器内导入载气的方面,与专利文献1所记载的雾CVD装置不同。专利文献5中记载了下述雾CVD装置,即:在雾产生器的上方设置基板,进而承座 (susceptor) 为加热板上所配备的旋转台。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利特开平1-257337号公报

[0007] 专利文献2:日本专利特开2005-307238号公报

[0008] 专利文献3:日本专利特开2012-46772号公报

[0009] 专利文献4:日本专利第5397794号公报

[0010] 专利文献5:日本专利特开2014-63973号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 雾CVD法与其他CVD法不同,无需设为高温,也能够制作 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的刚玉结构那样的准稳定相的结晶结构。但是,所述方法有成膜速度小的问题。另外,有如下问题:例如在将如与氧化铝或氧化钨等的固溶体那样两种以上的元素的固溶体成膜时,膜中组成的再现性欠佳。

[0013] 本发明是为了解决所述问题而成,其目的在于提供一种用于通过雾CVD法来进行成膜,并且成膜速度优异,即便在将两种以上的元素的固溶体成膜时也能够进行膜中组成的再现性优异的成膜的原料溶液的制造方法;及用作半导体装置时再现性非常良好且在工业上有用的结晶性氧化物膜的制品批次。

[0014] 解决问题的技术手段

[0015] 本发明是为了达成所述目的而成,提供一种原料溶液的制造方法,其是用于通过雾CVD法来进行成膜的原料溶液的制造方法,且所述原料溶液的制造方法将在溶媒中混合包含金属元素的溶质并加以搅拌的温度设为30℃以上。

[0016] 根据此种原料溶液的制造方法,在通过雾CVD法来进行成膜的情况下,可提高成膜速度,进而,可制造即便在将两种以上的元素的固溶体成膜时也能够提高膜中组成的再现性的原料溶液。

[0017] 此时,可采用将所述搅拌的温度设为35℃以上的原料溶液的制造方法。

[0018] 由此,可稳定地制造能够进一步提高成膜速度且进一步提高膜中组成的再现性的原料溶液。

[0019] 此时,可采用将所述搅拌的时间设为60小时以下的原料溶液的制造方法。

[0020] 由此,可以短时间制造膜中组成稳定且工艺再现性提高,并且能够以高的成膜速度进行成膜的原料溶液,因此能够构建生产性高且在工业上非常有效的工艺。

[0021] 此时,可采用使用包含镓或铝的至少一者的所述金属元素及卤素作为所述溶质的物质的原料溶液的制造方法。

[0022] 由此,可制造能够以稳定且更高的成膜速度将氧化镓或包含氧化镓的固溶体、或者氧化铝或包含氧化铝的固溶体成膜的原料溶液。

[0023] 此时,可采用使用包含镓或铝的至少一者的所述金属元素作为所述溶质的物质,在混合有所述溶质的所述溶媒中添加乙酰丙酮来进行搅拌的原料溶液的制造方法。

[0024] 由此,可制造能够进一步提高氧化镓或包含氧化镓的固溶体、或者氧化铝或包含氧化铝的固溶体的膜中组成的再现性来进行成膜的原料溶液。

[0025] 此时,可采用将所述搅拌的温度设为95℃以下的原料溶液的制造方法。

[0026] 若为此种范围,则可抑制溶媒的蒸发,溶质浓度稳定,因此可更稳定地制造原料溶液。

[0027] 此时,可采用将所述搅拌的时间设为1分钟以上的原料溶液的制造方法。

[0028] 由此,可以短时间制造膜中组成稳定且工艺再现性提高,并且能够以高的成膜速度进行成膜的原料溶液,因此能够构建生产性高且在工业上非常有效的工艺。

[0029] 此时,可采用一种成膜方法,其基于雾CVD法来进行,包括:雾产生工序,在雾化部将原料溶液雾化而产生雾;载气供给工序,将用于搬送所述雾的载气供给至所述雾化部;搬送工序,经由将所述雾化部与成膜室连接的供给管并通过所述载气来将所述雾从所述雾化部搬送至所述成膜室;以及成膜工序,对搬送来的所述雾进行热处理而在基板上进行成膜,并且通过所述原料溶液的制造方法来制造所述原料溶液。

[0030] 由此,可进行成膜速度高,进而在将两种以上的元素的固溶体成膜时膜中组成的再现性高的成膜。

[0031] 另外,本发明提供一种制品批次,其由同一原料溶液批次制造且包含两个以上的含有两种以上的金属元素的结晶性氧化物膜,且所述制品批次中,所述结晶性氧化物膜中的金属成分的组成为最大的金属元素的组成的所述结晶性氧化物膜间的偏差为5.0%以内。

[0032] 由此,用作半导体装置时再现性非常良好,在工业上有用。

[0033] 此时,可采用包含镓或铝的至少一者作为所述金属元素的制品批次。

[0034] 由此,更适合作为半导体装置。

[0035] 发明的效果

[0036] 如上所述,根据本发明的原料溶液的制造方法,可制造如下原料溶液:原料溶液中的溶质被分散并均匀化,由此,大幅改善成膜速度,并且即便在将两种以上的元素的固溶体成膜时也能够进行膜中组成的再现性优异的基于雾CVD法的成膜的原料溶液。另外,根据本发明的制品批次,用作半导体装置时再现性非常良好,在工业上有用。

#### 附图说明

[0037] [图1]为表示本发明中所使用的成膜装置的一例的概略结构图。

[0038] [图2]为说明本发明中所使用的雾化部的一例的图。

[0039] [图3]为表示调查铝的乙酰丙酮化所需的时间所得的实验结果的图。

[0040] [图4]为表示达到乙酰丙酮铝生成饱和所需的时间的图。

[0041] [图5]为表示原料搅拌温度与成膜速度的关系的图。

#### 具体实施方式

[0042] 以下,对本发明进行详细说明,但本发明并不限于这些。

[0043] 如上所述,谋求一种原料溶液的制造方法及用作半导体装置时再现性非常良好且在工业上有用的结晶性氧化物膜的制品批次,所述原料溶液用于通过雾CVD法来进行成膜并且成膜速度优异且即便在将两种以上的元素的固溶体成膜时也能够进行膜中组成的再现性优异的成膜。

[0044] 本发明人等对所述课题反复进行了努力研究,结果发现,通过用于利用雾CVD法来进行成膜的原料溶液的制造方法且为将在溶媒中混合包含金属元素的溶质并加以搅拌的温度设为30℃以上的原料溶液的制造方法,而可制造成膜速度优异的、即便在将两种以上的元素的固溶体成膜时也能够进行膜中组成的再现性优异且基于雾CVD法的成膜的原料溶液,从而完成了本发明。另外,本发明人等发现,通过由同一原料溶液批次制造且包含两个以上的含有两种以上的金属元素的结晶性氧化物膜的制品批次且为所述结晶性氧化物膜中的金属成分的组成为最大的金属元素的组成的所述结晶性氧化物膜间的偏差为5.0%以内的制品批次,而成为用作半导体装置时再现性非常良好且在工业上有用的制品批次,从而完成了本发明。

[0045] 以下,参照附图进行说明。

[0046] 此处,所谓本发明中所述的雾,是指分散于气体中的液体的微粒子的总称,包含被称为喷雾、液滴等的雾。

[0047] (成膜装置)

[0048] 首先,对本发明的成膜方法中适宜使用的成膜装置进行说明。在图1中示出成膜装置101的一例。成膜装置101至少具有:雾化部120,将原料溶液104a雾化而产生雾;载气供给部130,供给搬送雾的载气;供给管109,将雾化部120与成膜室107连接,通过载气来搬送雾;以及成膜室107,对从供给管109与载气一起供给的雾进行热处理而在基板110上进行成膜。

[0049] (雾化部)

[0050] 雾化部120中将原料溶液104a雾化而产生雾。雾化方法只要可将原料溶液104a雾化,则并无特别限定,也可为已知的雾化方法,优选使用利用超声波振动的雾化方法。其原因在于,可更稳定地雾化。

[0051] 将此种雾化部120的一例示于图2。雾化部120也可包含:雾产生源104,收容原料溶液104a;容器105,放入有能够传递超声波振动的介质、例如水105a;以及超声波振子106,安装于容器105的底面。详细而言,可使用支撑体(未图示),将包含收容有原料溶液104a的容器的雾产生源104收纳于收容有水105a的容器105。进而,也可将超声波振子106与激振器116连接。而且,可构成,若使激振器116工作,则超声波振子106振动,超声波经由水105a传播至雾产生源104内,原料溶液104a雾化。此种雾化部可构成后述的本发明的成膜系统中的雾化部。

[0052] (载气供给部)

[0053] 如图1所示,载气供给部130具有供给载气的载气源102a。此时,也可包括用于调节从载气源102a送出的载气的流量的、流量调节阀103a。而且,视需要也可包括供给稀释用载气的稀释用载气源102b、或用于调节从稀释用载气源102b送出的稀释用载气的流量的流量调节阀103b。

[0054] 载气的种类并无特别限定,能够根据成膜物适当选择。例如可列举:氧、臭氧、氮或氩等惰性气体、或者氢气或发泡气体等还原气体等。另外,载气的种类可为一种,也可为两种以上。例如,作为第二载气,也可进而使用与第一载气相同的气体经其以外的气体稀释(例如稀释至10倍)而得的稀释气体等,也可使用空气。载气的流量并无特别限定。例如,于在30mm见方的基板上进行成膜的情况下,载气的流量优选为设为0.01L/分钟~20L/分钟,更优选为设为1L/分钟~10L/分钟。

[0055] (供给管)

[0056] 成膜装置101具有将雾化部120与成膜室107连接的供给管109。在所述情况下,雾从雾化部120的雾产生源104经由供给管109而由载气搬送,并供给至成膜室107内。供给管109例如可使用石英管或玻璃管、树脂制的管等。包含此种供给管的进行雾的搬送的机构可构成后述的本发明的成膜系统中的搬送部。

[0057] (成膜室)

[0058] 在成膜室107内设置有基板110,可包括用于对所述基板110进行加热的加热器108。加热器108可如图1所示那样设置于成膜室107的内部,也可设置于成膜室107的外部。另外,在成膜室107,也可在不对雾向基板110的供给造成影响的位置设置废气的排气口112。另外,可将基板110设置于成膜室107的上表面等而设为面朝下(face down),也可将基板110设置于成膜室107的底面而设为面朝上(face up)。包含此种成膜室的进行成膜的机构可构成后述的本发明的成膜系统中的成膜部。

[0059] (基板)

[0060] 基板110只要能够成膜且可支撑膜,则并无特别限定,可使用已知的基板,可为有机化合物,也可为无机化合物。例如可列举:聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、氟树脂、铁或铝、不锈钢、金等金属、硅、蓝宝石、石英、玻璃、钽酸锂、钽酸钾、铌酸锂、氧化镓等,但不限于此。基板的厚度并无特别限定,优选为10 $\mu\text{m}$ ~2000 $\mu\text{m}$ ,更优选为50 $\mu\text{m}$ ~800 $\mu\text{m}$ 。基板110的大小并无特别限定。也可使用基板面积为10 $\text{mm}^2$ 以上,更优选为100 $\text{mm}^2$

以上的基板,也可使用直径为2英寸~8英寸(50mm~200mm)或其以上的基板。

[0061] (原料溶液)

[0062] 在本发明中,原料溶液104a为使至少包含金属元素的溶质混合于溶媒中所得的混合物的溶液。若能够雾化,则溶液中所含的溶质的材料并无特别限定,可为无机材料,也可为有机材料。可适宜地使用金属或金属化合物,例如也可使用包含选自镓、铁、铟、铝、钒、钛、铬、铈、镍及钴中的一种或两种以上的金属的溶质。作为此种原料溶液,可适宜地使用使金属以络合物或盐的形态混合于溶媒、例如有机溶媒或水中并加以溶解或分散所得的溶液。作为盐的形态,例如可列举:氯化金属盐、溴化金属盐、碘化金属盐之类的卤化盐等。另外,将氢溴酸、盐酸、氢碘酸之类的卤化氢等作为溶媒来溶解所述金属所得的溶液也可用作盐的溶液。作为络合物的形态,例如可列举乙酰丙酮络合物、羰基络合物、氨络合物、氢化络合物等。通过在所述盐的溶液中添加乙酰丙酮并加以混合,也可形成乙酰丙酮络合物。当以所述方式准备原料溶液时,在原料溶液中包含卤素或乙酰丙酮的任一者或其两者。此外,原料溶液104a中的金属浓度并无特别限定,可设为0.005mol/L~1mol/L等。

[0063] 此外,通过事先添加乙酰丙酮与氨水混合而制作的乙酰丙酮的铵盐,也可获得与添加乙酰丙酮的情况相同的效果。所述情况下,可使反应迅速进行而优选。

[0064] 在原料溶液中也混合氢卤酸或氧化剂等添加剂。作为氢卤酸,例如可列举:氢溴酸、盐酸、氢碘酸等,其中,优选为氢溴酸或氢碘酸。作为氧化剂,例如可列举:过氧化氢( $H_2O_2$ )、过氧化钠( $Na_2O_2$ )、过氧化钡( $BaO_2$ )、过氧化苯甲酰( $C_6H_5CO$ ) $_2O_2$ 等过氧化物;次氯酸(HClO)、过氯酸、硝酸、臭氧水;过乙酸或硝基苯等有机过氧化物等。

[0065] 在原料溶液中也包含掺杂剂。掺杂剂并无特别限定。例如可列举:锡、锗、硅、钛、锆、钒或铌等n型掺杂剂或者铜、银、钴、铋、铯、铕、镍等p型掺杂剂等。

[0066] (原料溶液的制造方法)

[0067] 其次,对本发明的原料溶液的制造方法进行说明。在本发明的原料溶液的制造方法中,将在溶媒中混合包含金属元素的溶质并加以搅拌的温度设为30℃以上。由此,在通过雾CVD法来进行成膜的情况下,可制造能够提高成膜速度的原料溶液。另外,可制造即便在将两种以上的元素的固溶体成膜时也能够提高膜中组成的再现性的原料溶液。当搅拌的温度设为35℃以上时,可更稳定地制造能够提高成膜速度及膜中组成的再现性的原料溶液,而优选。搅拌时的温度的上限理想为设为95℃以下。原因在于,若为此种搅拌温度,则可抑制溶媒的蒸发,溶质浓度稳定。搅拌时间优选为60小时以下,另外,优选为1分钟以上。由此,可制造膜中组成稳定且工艺再现性提高,并且能够以高的成膜速度进行成膜的原料溶液,因此能够构建在工业上非常有效的工艺。另外,也可抑制生产性的降低。进行此种原料溶液的制造方法的机构可构成后述的本发明的成膜系统中的原料溶液制造部。

[0068] 搅拌方法、部件并无特别限定。可适宜地使用带加热机构的搅拌器等,但在工业上可通过使用包括加热、保温机构的容器与搅拌机等来体现。除此以外,搅拌可通过设置于进行搅拌的容器内的螺旋桨或叶片的旋转来进行,也可通过吹入不使原料溶液变质的气体(惰性气体或高压水蒸气等)来进行。另外,也可通过泵而使溶液外部循环并形成喷射流来喷射至容器内,在槽内形成循环流来进行搅拌。根据原料溶液的量或搅拌时间,操作员可使用搅拌棒等来进行搅拌。另外,也能够并用以上所例示的搅拌方法、部件。进行此种搅拌的部件可构成后述的本发明的成膜系统中的搅拌部件。

[0069] 图3为根据波数 $1540\text{cm}^{-1}$ 附近的红外光的吸收量的变化来评价在各温度下将乙酰丙酮混合于氯化铝水溶液中并加以搅拌时,生成乙酰丙酮铝的情形所得的实验结果。在搅拌温度为 $50^\circ\text{C}$ 时,几分钟内乙酰丙酮铝生成并饱和,相对于此,在 $23^\circ\text{C}$ 时,30小时左右达到饱和。从图3中读取达到饱和所需的时间,相对于搅拌温度进行绘图所得的图为图4。可知,液温越高,所需时间越急剧减少,若搅拌温度为 $30^\circ\text{C}$ 以上,则在大致15小时以下,反应充分稳定地结束。所述情况下,若考虑到生产性或工艺的稳定性,则搅拌时间宜设为60小时以下。通过将反应结束后的原料溶液用于雾CVD法,可稳定地进行再现性优异的成膜。

[0070] 另外,当搅拌温度未满足 $30^\circ\text{C}$ 时,溶质凝聚等,雾的产生量其本身会减少。通过将搅拌温度设为 $30^\circ\text{C}$ 以上,也可获得改善溶质的分散性的效果。其结果,认为雾的产生量变多,成膜速度提高。

[0071] 特别是,作为溶质,优选为使用包含镓或铝的至少一者的金属元素及卤素的物质。由此,可制造特别是能够以稳定且更高的成膜速度将氧化镓或包含氧化镓的固溶体、或者氧化铝或包含氧化铝的固溶体成膜的原料溶液。

[0072] 另外,优选为使用包含镓或铝的至少一者的金属元素作为溶质的物质,进而在混合有溶质的溶媒中添加乙酰丙酮来进行搅拌。由此,可制造特别是能够进一步提高氧化镓或包含氧化镓的固溶体、或者氧化铝或包含氧化铝的固溶体的膜中组成的再现性来进行成膜的原料溶液。

[0073] (成膜方法)

[0074] 其次,以下,一边参照图1,一边对本发明的成膜方法的一例进行说明。将利用所述原料溶液的制造方法制造的原料溶液104a收容于雾产生源104内,将基板110载置于成膜室107内,使加热器108工作。其次,打开流量调节阀103a、流量调节阀103b,从载气源102a、载气源102b将载气供给至成膜室107内,利用载气将成膜室107的环境充分置换后,分别调节载气的流量与稀释用载气的流量。

[0075] 其次,作为雾产生工序,使超声波振子106振动,使所述振动通过水105a而传播至原料溶液104a,由此将原料溶液104a雾化而产生雾。

[0076] 其次,作为载气供给工序,将用于搬送雾的载气供给至雾化部120。

[0077] 其次,作为搬送工序,经由将雾化部120与成膜室107连接的供给管109,并通过载气而将雾从雾化部120搬送至成膜室107。

[0078] 其次,作为成膜工序,对搬送至成膜室107的雾进行加热而进行产生热反应的热处理,在基板110的表面的一部分或全部上进行成膜。关于热处理,只要通过加热而使雾反应即可,反应条件等也并无特别限定。可根据原料或成膜物适当设定。例如,加热温度为 $120^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的范围,优选为 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的范围,更优选为可设为 $300^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 的范围。

[0079] 成膜的热处理可在真空下、非氧环境下、还原气体环境下、空气环境下及氧环境下的任一环境下进行,只要根据成膜物适当设定即可。另外,关于反应压力,可在大气压下、加压下或减压下的任一条件下进行,若为大气压下的成膜,则可简化装置结构,因而优选。

[0080] (缓冲层)

[0081] 在所述成膜时,也可在基板与膜之间适当设置缓冲层。作为缓冲层的材料,可适宜地使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ir}_2\text{O}_3$ 等。缓冲层的形成方法并无特别限定,可通过溅镀法、蒸镀法等已知的方法来成膜,但在使用如上所述的雾CVD法的情况

下,仅适当变更原料溶液便可形成,从而简便。具体而言,可适宜地使用使选自铝、镓、铬、铁、铟、铈、钒、钛、铈中的一种或两种以上的金属以络合物或盐的形态溶解或分散于水中所得的溶液作为原料水溶液。作为络合物的形态,例如可列举:乙酰丙酮络合物、羰基络合物、氨络合物、氢化络合物等。作为盐的形态,例如可列举:氯化金属盐、溴化金属盐、碘化金属盐等。另外,将所述金属溶解于氢溴酸、盐酸、氢碘酸等中所得的溶液也可用作盐的水溶液。所述情况下,溶质浓度也优选为 $0.005\text{mol/L} \sim 1\text{mol/L}$ ,溶解时的搅拌温度设为 $30^\circ\text{C}$ 以上。关于其他条件,也与所述同样地设定,由此能够形成缓冲层。在将缓冲层规定的厚度成膜后,通过本发明的成膜方法来进行成膜。作为缓冲层的厚度,优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 。

[0082] (成膜后热处理)

[0083] 另外,也可对利用本发明的成膜方法获得的膜例如在 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行热处理。由此,可将膜中的未反应种等去除,可获得更高品质的膜。热处理可在空气中、氧环境中进行,也可在氮或氩等惰性气体环境下进行。热处理时间可适当决定,例如可设为5分钟 $\sim$ 240分钟。

[0084] 于在基板上进行成膜的情况下,可获得包含基板与膜的层叠体,也能够使用已知的方法从所述层叠体中去除基板而形成自支撑膜。

[0085] 所述金属成分的组成能够通过原子发光分析法、质量分析法、X射线光电子分光法、二次离子质量分析法、能量分散型荧光X射线分析法等已知的方法来决定。

[0086] 金属成分的组成的偏差可通过以下的方法来进行评价。即,针对在相同的条件下进行两次以上的成膜而获得的各个膜,利用已知的方法来决定金属成分的组成,对于作为评价偏差的对象金属成分的组成,将使用最大值、最小值并利用 $(\text{最大值} - \text{最小值}) \div (\text{最大值} + \text{最小值}) \times 100(\%)$ 而获得的值设为偏差。此处,所谓“相同的条件”,设为气体流量、成膜温度等能够积极变更的条件的设定值,若这些相同,则即便例如外部气温或天气等无法控制的条件发生变化,也包含于“相同的条件”中。若基板或原料等为同一制造批次,则视为“相同的条件”。

[0087] 通过使用如上所述的成膜方法,可制造包含多个结晶性氧化物膜且在结晶性氧化物膜间结晶性氧化物膜中所含的金属元素的偏差小的制品批次。具体而言,一种制品批次,包含两个以上的结晶性氧化物膜,所述结晶性氧化物膜是使用通过本发明的原料溶液的制造方法而获得的原料溶液批次来获得。更具体而言,可制造一种制品批次,其由同一原料溶液批次制造且包含两个以上的含有两种以上的金属元素的结晶性氧化物膜,且所述制品批次中,结晶性氧化物膜中的金属成分的组成为最大的金属元素的组成的结晶性氧化物膜间的偏差为 $5.0\%$ 以内。优选为包含镓或铝的至少一者作为金属元素的制品批次。

[0088] 此种结晶性氧化物膜的制品批次例如可用作半导体装置。另外,也可用作成膜半导体膜时的缓冲层。在用于此种用途的情况下,再现性非常良好,在工业上有用。

[0089] 在本发明的结晶性氧化物膜中,膜厚并无特别限定。例如,可为 $0.05\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ ,优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0090] 能够制作的结晶性氧化物膜的大小(面积)并无特别限定,依存于基板的成膜面的大小,可获得 $10\text{mm}^2$ 以上、更优选为 $100\text{mm}^2$ 以上的结晶性氧化物膜。

[0091] (成膜系统)

[0092] 另外,对本发明的成膜系统进行说明。本发明的成膜系统是包括制造所述原料溶

液的原料溶液制造部以及成膜装置的成膜系统。即,本发明的结晶性氧化物膜的成膜系统包括:原料溶液制造部,制造用于进行雾化的原料溶液且为包含含有金属元素的溶质与溶媒的原料溶液;雾化部,将所制造的所述原料溶液喷雾化或液滴化而生成雾;搬送部,通过载气来将所述雾搬送至成膜部;以及成膜部,从所述喷嘴向基板上供给所述雾,并在所述基板上进行热处理而进行成膜。而且,所述原料溶液制造部包括搅拌部件,所述搅拌部件在将包含金属元素的溶质混合于溶媒中并加以搅拌时,将温度设为30℃以上来进行搅拌。在本发明的成膜系统中,也可通过由控制部控制原料溶液制造部,在将包含金属元素的溶质混合于溶媒中并加以搅拌时,将温度设为30℃以上来进行搅拌,制造原料溶液。同样地,也可通过由控制部控制成膜装置所包括的雾生成部、搬送部、成膜部等各部来成膜结晶性氧化物膜。也可采用能够通过此种控制部来进行所述原料溶液的制造方法或成膜方法中说明的处理的成膜系统。

[0093] 搅拌部件也可为将搅拌的温度设为35℃以上且95℃以下的部件。另外,搅拌部件也可为将所述搅拌的时间设为60小时以下的部件。继而,也可为将搅拌的时间设为1分钟以上的部件。

[0094] 利用原料溶液制造部制造的原料溶液也可包含镓或铝的至少一者的金属元素及卤素作为溶质。另外,原料溶液设为包含镓或铝的至少一者的金属元素作为溶质的溶液,搅拌部件也可为在混合有溶质的溶媒中添加乙酰丙酮来进行搅拌的部件。

[0095] 实施例

[0096] 以下,列举实施例对本发明进行具体说明,但其并限定本发明。

[0097] [实施例1]

[0098] 一边参照图1,一边对本实施例中使用的成膜装置101进行说明。成膜装置101包括:载气源102a,供给载气;流量调节阀103a,用于调节从载气源102a送出的载气的流量;稀释用载气源102b,供给稀释用载气;流量调节阀103b,用于调节从稀释用载气源102b送出的稀释用载气的流量;雾产生源104,收容原料溶液104a;容器105,收容有水105a;超声波振子106,安装于容器105的底面;成膜室107,包括加热器108;以及石英制的供给管109,从雾产生源104连接至成膜室107为止。

[0099] (原料溶液)

[0100] 原料溶液的制作以如下方式进行。溶媒使用超纯水,溶质使用溴化镓,将这些混合,一边利用加热器进行加热以保持液温52℃,一边搅拌10分钟。镓浓度设为0.1mol/L,将其作为原料溶液104a。

[0101] (基板)

[0102] 将作为基板110的以一边3cm切出的正方形的c面蓝宝石基板载置于成膜室107内,使加热器108工作而将温度升温至500℃。

[0103] (成膜)

[0104] 将以如上所述方式制造的原料溶液104a收容于雾产生源104内。继而,打开流量调节阀103a、流量调节阀103b,从载气源102a、载气源102b将载气供给至成膜室107内,利用载气将成膜室107的环境充分置换后,分别将载气的流量调节为2L/分钟,将稀释用载气的流量调节为6L/分钟。作为载气,使用氮。

[0105] 其次,使超声波振子106以2.4MHz振动,使所述振动通过水105a传播至原料溶液

104a, 由此, 将原料溶液104a雾化而生成雾。将所述雾通过载气并经由供给管109而导入至成膜室107内。然后, 在大气压下、500°C的条件下, 在成膜室107内使雾进行热反应, 在基板110上形成氧化镓的薄膜。成膜时间设为30分钟。

[0106] (评价)

[0107] 对于形成于基板110上的薄膜, 通过X射线衍射而确认到形成了 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。继而, 使用菲乐 (FILMETRICS) 公司的光干涉式膜厚计F-50来测定膜厚。将测定部位设为基板110上的面内的9点, 算出平均膜厚。其结果, 平均膜厚为1.2 $\mu$ m, 成膜速度为2.4 $\mu$ m/小时。

[0108] [实施例2~6]

[0109] 将在溶媒中混合溶质并加以搅拌时的搅拌温度分别设为35°C、42°C、65°C、80°C、90°C, 除此以外, 与实施例1同样地进行成膜、评价。其结果, 平均膜厚依序为1.2 $\mu$ m、1.2 $\mu$ m、1.3 $\mu$ m、1.2 $\mu$ m、1.2 $\mu$ m, 成膜速度依序为2.4 $\mu$ m/小时、2.3 $\mu$ m/小时、2.5 $\mu$ m/小时、2.5 $\mu$ m/小时、2.4 $\mu$ m/小时。

[0110] [比较例1~3]

[0111] 将搅拌温度分别设为10°C、18°C、28°C, 除此以外, 与实施例1同样地进行成膜、评价。其结果, 平均膜厚依序为0.1 $\mu$ m、0.6 $\mu$ m、1.0 $\mu$ m, 成膜速度依序为0.3 $\mu$ m/小时、1.1 $\mu$ m/小时、2.0 $\mu$ m/小时。

[0112] 将归纳实施例1~实施例6及比较例1~比较例3的成膜速度所得的曲线示于图5中。可知, 当搅拌温度成为30°C以上时, 成膜速度与搅拌温度无关而大致一定, 成为稳定且充分高的成膜速度。认为其原因在于, 容易进行溶质的反应, 反应后的溶质的浓度稳定。另一方面, 认为原因在于, 当搅拌温度低时, 在溶液中形成凝聚物等, 雾的产生量减少。

[0113] [实施例7]

[0114] 以用摩尔比计成为3:7的方式称量氯化镓与氯化铝, 并混合于超纯水中。将溶质的合计浓度设为0.02mol/L。进而, 向其中混合0.06mol/L乙酰丙酮。将所获得的混合液在50°C下搅拌10分钟, 制成原料溶液。除此以外, 与实施例1同样地进行成膜。利用X射线衍射装置并通过 $\omega$ -2 $\theta$ 扫描而在 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>波峰位置与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>波峰位置之间出现波峰, 可知获得了Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的固溶体。再次进行相同的实验, 结果X射线衍射的波峰在与第一次相同的场所出现, 可知膜组成的再现性良好。

[0115] [实施例8]

[0116] 在与实施例7相同的条件下反复进行5次成膜, 制造包含五个结晶性氧化物膜的制品批次。对于所获得的制品批次的(A1Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜, 使用日本电子公司制造的扫描式电子显微镜(JSM-IT200), 并通过能量分散型荧光X射线分析法来决定组成。其结果, Ga的组成分别为82%、80%、80%、81%、79%。Ga的组成的偏差为1.9%, 再现性非常优异。

[0117] [实施例9]

[0118] 在实施例7中, 将氯化镓与氯化铝设为以摩尔比计为1:9, 除此以外, 在与实施例7相同的条件下反复进行5次成膜, 制造制品批次。对于所获得的制品批次的(A1Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜, 通过与实施例8相同的方法来决定组成。其结果, Ga的组成分别为54%、53%、49%、49%、50%。Ga的组成的偏差为4.9%, 再现性非常优异。

[0119] [比较例4]

[0120] 在实施例9中, 将搅拌时的温度设为28°C, 除此以外, 在与实施例9相同的条件下反

复进行5次成膜,制造制品批次。对于所获得的制品批次的  $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$  膜,通过与实施例8相同的方法来决定组成。其结果,Ga的组成分别为53%、59%、48%、57%、52%。Ga的组成的偏差为10.3%,再现性恶化。

[0121] 如上所述,根据本发明的实施例,可制造成膜速度优异的原料溶液,进而,可制造即便在将两种以上的元素的固溶体成膜时也能够进行膜中组成的再现性优异的成膜的原料溶液。

[0122] 此外,本发明并不限定于所述实施方式。所述实施方式为例示,具有与本发明的权利要求中所记载的技术思想实质上相同的结构而发挥相同的作用效果的任何实施方式均包含于本发明的技术范围内。

101

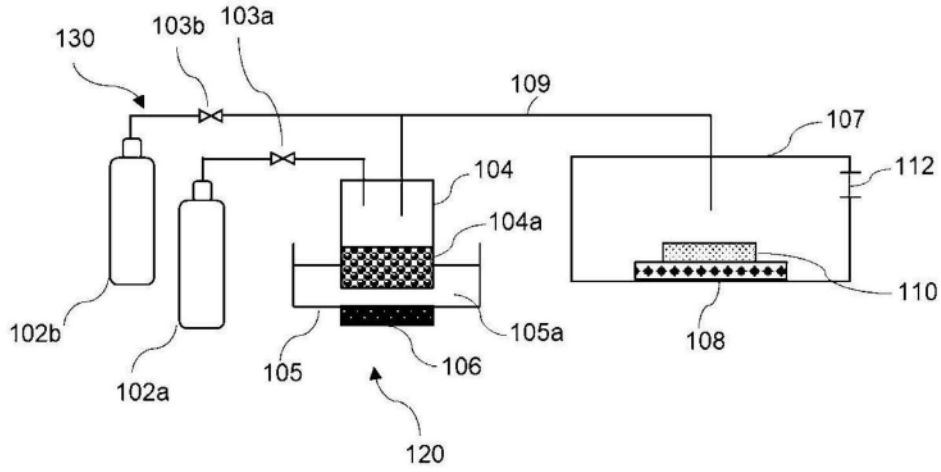


图1

120

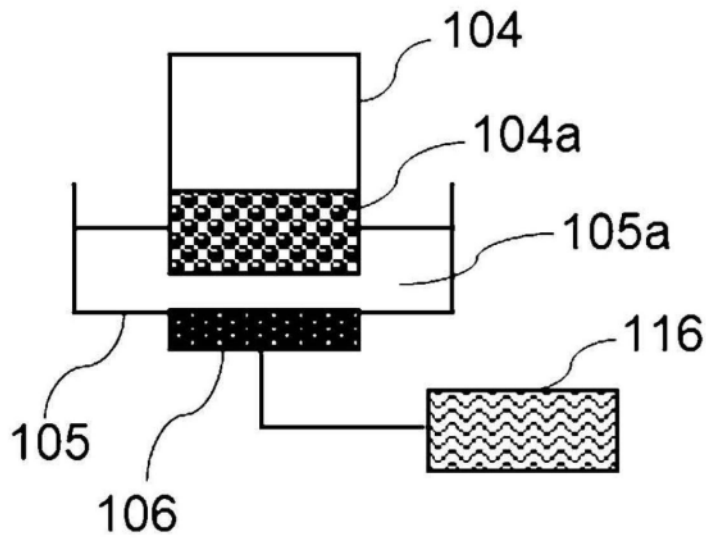


图2

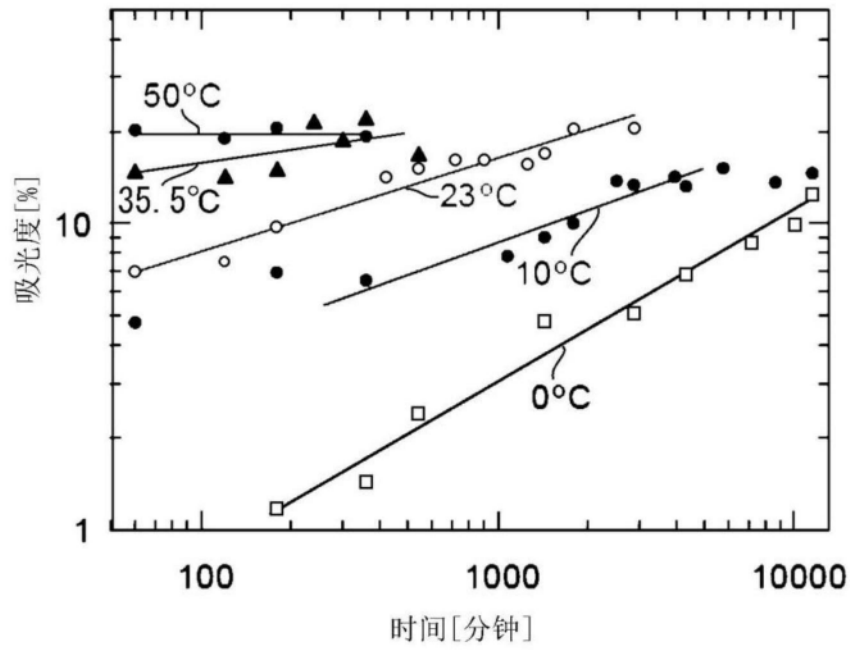


图3

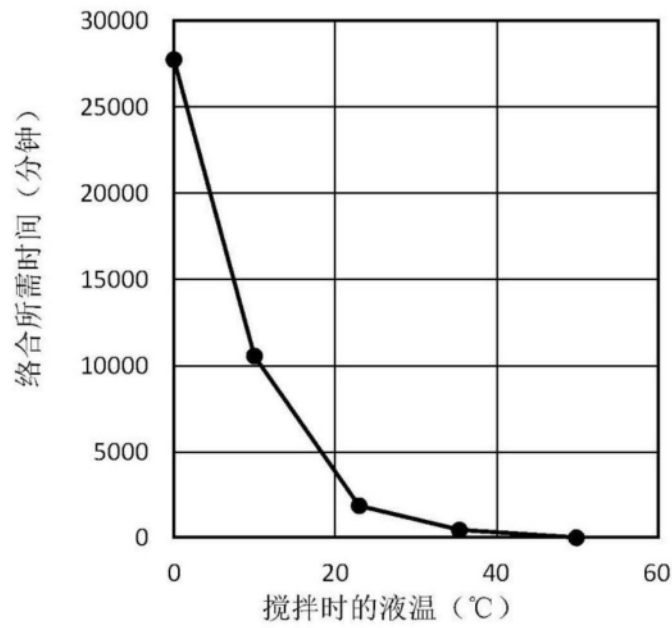


图4

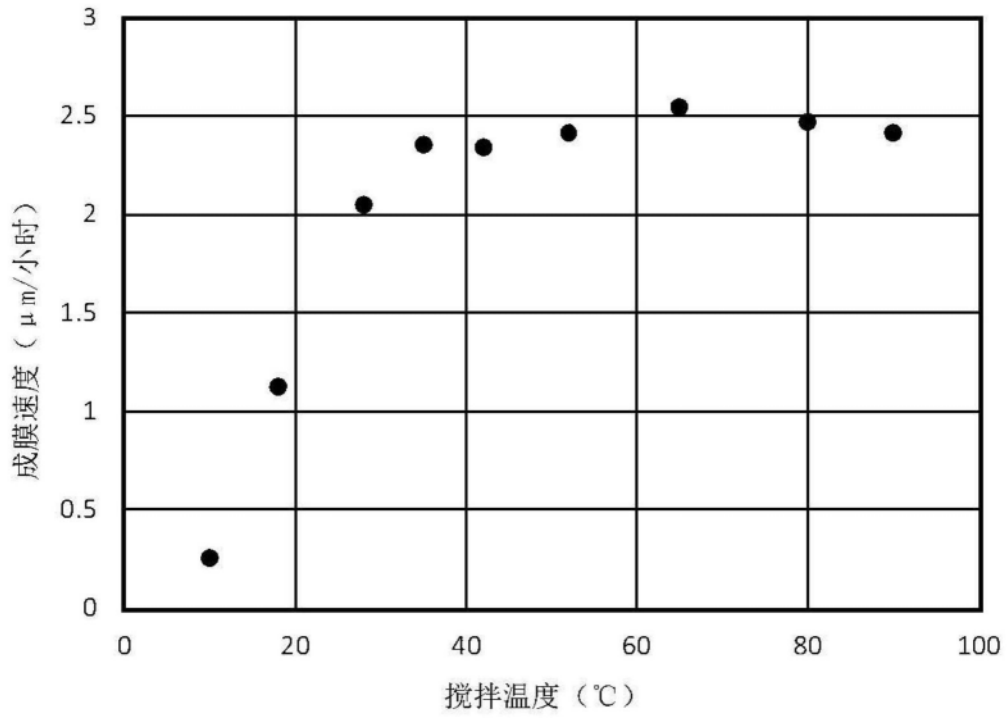


图5